Journal für praktische Chemie

N. F. Band 146, Heft 8—12 20. Oktober 1936

Mitteilung aus dem Chem. Institut der Universität Cluj (Klausenburg) Rumänien

Über einige neue 2,2-disubstituierte Indandione[1])

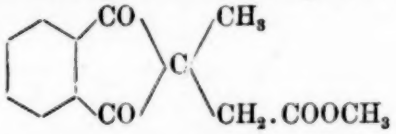
Von **Gh. N. Gheorghiu**

(Eingegangen am 29. Juni 1936)

Zur Darstellung der im folgenden beschriebenen 2,2-disubstituierten Indandione wurden entsprechende Brom- und Jodderivate in äquimolekularen Verhältnissen auf das Kalisalz des 2-Methyl- und Phenylindandions einwirken gelassen. Die Kondensation wurde in alkoholischem Medium am Rückflußkühler auf dem Wasserbade vorgenommen; nur die Synthese 7 wurde im Bombenrohr durchgeführt. Es wurden auf diese Weise folgende neue Stoffe gewonnen:

1. 2-Methyl-indandion-2-essigsäuremethylester
2. 2-Methyl-indandion-2-essigsäureäthylester
3. 2-Methyl-2-benzyl-indandion
4. 2-Methyl-2-acetonyl-indandion
5. 2-Phenyl-2-acetonyl-indandion
6. 2-Phenyl-2-allyl-indandion
7. 2-Phenyl-indandion-2-propionsäureäthylester.

1. 2-Methyl-indandion-2-essigsäuremethylester,



Zu einer Suspension von 5 g Methylindandion in 20 ccm Alkohol werden in der Kälte 10 ccm alkoholisches Kali (1,75 g

[1]) Diese neuen Indandione habe ich im Verlauf meiner Untersuchungen über ihre Isomerisation dargestellt. Ein kurzer Bericht über diese Isomerisationen ist in Compt. rend. 198, 755 (1934) erschienen.

KOH) gegeben. Zu dem sich bildenden roten Kalisalz werden 4,75 g $BrCH_2.COOCH_3$ zugefügt; sodann kocht man unter zeitweisem Umschütteln auf dem Wasserbade am Rückflußkühler. Dabei scheidet sich KBr ab und die Lösung wird schließlich hellorangenfarben. Nach 3-stündigem Kochen destilliert man die Hauptmenge des Alkohols ab (etwa 20 ccm) und gießt den Rückstand in 300 ccm Wasser. Der neue Ester scheidet sich als eine schmutzige, teilweise krystallisierte Masse ab. Durch Entfärbung mit Tierkohle und Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man die Verbindung in farblosen Täfelchen vom Schmelzpunkt 163—164° C; Ausbeute an reinem Stoff gegen 25%.

0,1088 g Subst.: 0,2673 g CO_2, 0,0515 g H_2O.

$C_{13}H_{12}O_4$ (232,01) Ber. C 67,23 H 5,17 Gef. C 67,00 H 5,25

Die Substanz löst sich leicht in fast allen üblichen Lösungsmitteln wie: Methanol, Äthanol, Essigester, Äther und Benzol; sehr leicht in Chloroform, nicht in Wasser[1]).

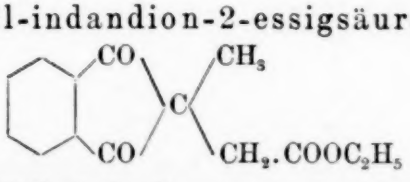
Durch saure Hydrolyse geht der Ester quantitativ in 2-Methyl-indandion-2-essigsäure über:

5 g Substanz werden im Bombenrohr mit 80 ccm H_2SO_4 (20%ig) und 30 ccm Eisessig 2 Stunden auf 150° C erhitzt. Beim Öffnen des Rohres findet man einen Teil der gebildeten Säure krystallisiert; durch Verdunstung der Lösung gewinnt man den Rest. Aus Wasser umkrystallisiert, ist die Säure chemisch rein und erscheint in farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 190°.

0,1023 g Subst.: 0,2478 g CO_2, 0,0422 g H_2O. — 0,1066 g Subst. verbrauchten 0,01935 g NaOH.

$C_{12}H_{10}O_4$ (218,08)	Ber. C 66,03	H 4,62	NaOH 18,34
	Gef. „ 66,06	„ 4,58	„ 18,15

2. 2-Methyl-indandion-2-essigsäureäthylester,



5 g Methylindandion in 20 ccm Alkohol,
1,75 g KOH in 10 ccm Alkohol,
5,4 g $BrCH_2COOC_2H_5$

[1]) Bezüglich ihrer Löslichkeit verhalten sich alle hier beschriebenen Indandione gleich.

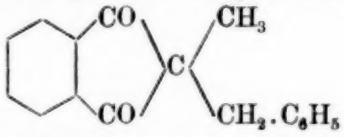
Darstellung wie beim Methylester. Quadratische farblose Täfelchen, die zuerst bei 159—161° C schmelzen, beim erneuten Erhitzen aber regelmäßig erst bei 161—162° C; Ausbeute 35—40%.

0,1118 g Subst.: 0,2793 g CO_2, 0,0591 g H_2O.

$C_{14}H_{14}O_4$ (246,11) Ber. C 68,26 H 5,73 Gef. C 68,13 H 5,87

Durch saure Hydrolyse, unter den gleichen Bedingungen wie oben, erhält man die gleiche 2-Methyl-indandionyl-2-essigsäure.

3. 2-Methyl-2-benzyl-indandion,



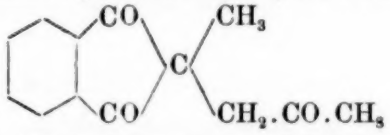
8 g Methylindandion in 20 ccm Alkohol
2,8 g KOH in 10 ccm Alkohol
8,5 g $BrCH_2.C_6H_5$.

Man kocht 2 Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbade. Farblose Täfelchen aus Alkohol. Schmp. 78—79° C; Ausbeute 50—60%.

0,1179 g Subst.: 0,3520 g CO_2, 0,0596 g H_2O.

$C_{17}H_{14}O_2$ (250,11) Ber. C 81,56 H 5,64 Gef. C 81,42 H 5,61

4. 2-Methyl-2-acetonyl-indandion,



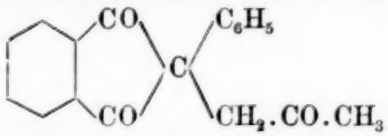
Man kocht 5 g Natriumsalz des Methylindandions in 30 ccm Alkohol mit 3,76 g $BrCH_2.CO.CH_3$ 3 Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbade und gießt dann in 500 ccm Wasser; dabei scheidet sich das rohe krystallisierte Indandion manchmal direkt ab; manchmal erhält man daneben ein Öl. Dieses krystallisiert mit der Zeit auch, besonders wenn man das Wasser abgießt und das Öl mit Äther behandelt.

Farblose, bis 2 cm lange Nadeln aus Alkohol, die sich der Länge nach zu abgeflachten Säulen zusammenlagern. Schmelzpunkt 136—137° C; Ausbeute 20—25%.

5,26 mg Subst.: 13,90 mg CO_2, 2,71 mg H_2O.

$C_{13}H_{12}O_3$ (216,1) Ber. C 72,19 H 5,59 Gef. C 72,07 H 5,72

5. 2-Phenyl-2-acetonyl-indandion,

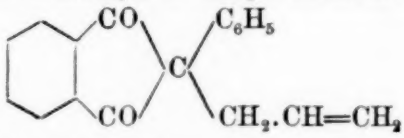


Man kocht 5 g Natriumsalz des Phenylindandions in 30 ccm Alkohol mit 3,22 g $BrCH_2.CO.CH_3$ 3 Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbade. 20 ccm Alkohol werden abdestilliert, aus dem Rückstand scheidet sich das rohe Indandion aus[1]). Nach dem Filtrieren und Trocknen wird es mit Wasser zerrieben, um das gebildete KBr zu entfernen. Nach zweimaligem Krystallisieren aus Alkohol erhält man quadratische und rechteckige Platten, die sich zu Hohlpyramiden aufeinanderschichten, was gut unter dem Mikroskop zu beobachten ist. Schmp. 152—153° C; Ausbeute bis zu 40%.

0,1034 g Subst.: 0,2955 g CO_2, 0,0481 g H_2O.

$C_{18}H_{14}O_3$ (278,11) Ber. C 77,66 H 5,07 Gef. C 77,94 H 5,16

6. 2-Phenyl-2-allyl-indandion,



5 g Phenylindandion in 20 ccm Alkohol
1,4 g KOH in 10 ccm Alkohol
3 g $BrCH_2.CH=CH_2$.

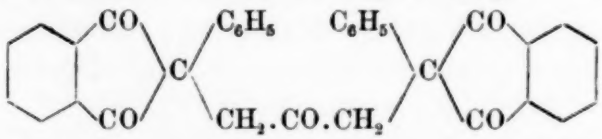
Arbeitsweise wie unter Nr. 5. Rhomboidale übereinandergeschichtete farblose Täfelchen aus Alkohol vom Schmp. 74,5 bis 76° C; Ausbeute 60—70%.

0,1056 g Subst.: 0,3179 g CO_2, 0,0519 g H_2O.

$C_{18}H_{14}O_2$ (262,11) Ber. C 82,39 H 5,38 Gef. C 82,10 H 5,46

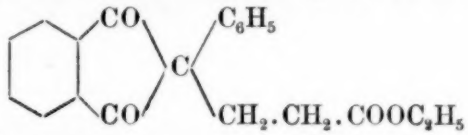
---

[1]) Aus den alkoholischen Mutterlaugen gewinnt man eine in kleinen farblosen Prismen krystallisierende Substanz vom Schmp. 208—210° C. Möglicherweise handelt es sich um die Verbindung



die einer Verunreinigung des Bromacetons mit 1,3-Dibromaceton ihre Entstehung verdankt; sie wurde nicht weiter untersucht.

7. 2-Phenyl-indandion-2-propionsäureäthylester,



Zu einer Suspension von 5,55 g Phenylindandion in 20 ccm Alkohol gießt man für die Salzbildung 10 ccm alkoholisches Kali (1,4 g KOH). Die rote Lösung vermischt man mit 6 g $JCH_2.CH_2.COOC_2H_5$ und erhitzt sie im Bombenrohr 7—8 Stdn. bei 125—130°. Nach dem Öffnen des Rohres destilliert man etwa 20 ccm Alkohol ab, läßt krystallisieren und filtriert unter Druck; nach dem Trocknen zerreibt man das gesamte Material mit halbnormaler Natronlauge, um das nicht umgesetzte Phenylindandion und das KJ zu entfernen; man filtriert und wäscht mit Wasser. Diese Behandlung, die nicht länger als 10 Min. währen soll, wird 2-mal wiederholt.

Das rohe Indandion reinigt man durch Lösen in Essigsäure und tropft die Lösung langsam in ein großes Volumen Wasser, wobei man stark schüttelt. Nach 10—20 Stunden erhält man farblose mikroskopische Plättchen vom Schmp. 72 bis 74° C; Ausbeute bis zu 35—40%.

0,1187 g Subst.: 0,3242 g CO_2, 0,0618 g H_2O.

$C_{20}H_{18}O_4$ (322,14) Ber. C 74,50 H 5,63 Gef. C 74,49 H 5,78

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Deutschen Universität in Prag

Über die Reduktion von Säure-chloriden und -anhydriden mittels Chromo-hydroxyd

Von **Roderich Graf**

(Eingegangen am 31. August 1936)

Vor zwei Jahren fanden J. v. Braun und W. Rudolph[1]) im Chromochlorid ein geeignetes Reagens, um Aryl-imid-chloride zu den entsprechenden Schiffschen Basen zu reduzieren und so in verhältnismäßig einfacher Weise insbesondere zu 1,2-ungesättigten Aldehyden zu gelangen. Die den Imidchloriden formal ähnlich konstituierten Säurechloride, wie Benzoylchlorid und Hydrozimtsäurechlorid blieben indessen unter den angewandten Versuchsbedingungen unangegriffen, oder wurden verseift.

Im Anschluß an die Ausarbeitung einer neuen Methode zur Hydrierung von Nitrilen[2]) untersuchte ich das Verhalten einiger Säure-chloride und -anhydride bei der Einwirkung von Chromacetat und Lauge, wobei ich zu Resultaten gelangte, die wegen ihrer Beziehung zu den Versuchsergebnissen der oben genannten Autoren von Interesse erscheinen. Es zeigte sich nämlich, daß sowohl Benzoylchlorid als auch Benzoesäureanhydrid in wäßriger Suspension durch Chromohydroxyd, das bei dieser Arbeitsweise das eigentliche reduzierende Agens darstellt, zu Benzylalkohol reduziert werden. Allerdings betrug die Ausbeute im günstigsten Falle nur etwa 30% d. Th. Die Hauptmenge des Ausgangsmaterials wurde verseift oder diente dazu, den gebildeten Benzylalkohol in den Benzoesäureester über-

[1]) Ber. **67**, 269 (1934).

[2]) R. Graf, dies. Journ. (2) **140**, 39 (1934); **146**, 88 (1936).

zuführen, der bei der nachfolgenden alkalischen Wasserdampfdestillation wieder verseift wurde. Benzaldehyd ließ sich nicht nachweisen und hätte unter den angewandten Bedingungen wohl auch eine Umwandlung im Sinne der Reaktion von Cannizaro erfahren.

Essigsäureanhydrid ergab nur Spuren von Äthylalkohol (Jodoformreaktion). — 2,6-Dichlor-isonicotinsäurechlorid ließ sich, wenn auch nur mit sehr schlechter Ausbeute, in das bereits beschriebene 2,6-Dichlor-4-pyridyl-carbinol[1]) überführen.

Beschreibung der Versuche

(Mitbearbeitet von Max Tatzel)

Benzyl-alkohol

1. Aus Benzoylchlorid: 14 g Benzoylchlorid und 120 g 50%ige Kalilauge wurden gleichzeitig zu einer wäßrigen, eisgekühlten Aufschlämmung von Chromoacetat (entsprechend 75 g Kaliumbichromat) im Laufe von 2 Stunden unter Rühren und Durchleiten eines Wasserstoffstromes zutropfen gelassen. Das Reaktionsgemisch wurde nach Zusatz von festem Ätzkali mit Wasserdampf destilliert, die Destillate mit Kochsalz gesättigt und wiederholt ausgeäthert. Die ätherischen Auszüge hinterließen nach dem Trocknen über Pottasche und Abdestillieren des Lösungsmittels einen gelblichen, öligen Rückstand, dessen Hauptmenge bei 93° (10 mm Hg) als farbloses, in Wasser etwas lösliches Öl überging. Das Destillat zeigte keine Aldehydreaktionen und wurde durch Überführung in das p-Nitrobenzoyl-derivat[2]) als Benzylalkohol identifiziert. Ausbeute etwa 3 g.

2 g Substanz, 3 g p-Nitrobenzoylchlorid auf 100° bis zum Aufhören der Chlorwasserstoff-Entwicklung erhitzt, das Reaktionsprodukt wiederholt mit Sodalösung durchgerieben und abgesaugt, bis eine Filtratprobe auf Zusatz von Säure keine p-Nitrobenzoesäure mehr ausschied. Durch 2maliges Umkrystallisieren aus heißem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle erhielt man glänzende, kleine Blättchen vom Schmp. 83°. Leicht

[1]) R. Graf, dies. Journ. (2) **134**, 177 (1932); Wibaut u. Overhoff, Rec. trav. chim. Pays-Bas **52**, 55 (1933).

[2]) Kothe, Ann. d. Chem. **266**, 313 (1891).

löslich in heißem, weniger leicht in kaltem Alkohol, nahezu unlöslich in Wasser.

0,1083 g Subst.: 5,34 ccm N (23°, 734 mm).

$C_{14}H_{11}O_4N$ Ber. N 5,44 Gef. N 5,49.

Als Destillationsrückstand hinterblieb meist etwas Benzoesäure-benzyl-ester.

2. Aus Benzoesäureanhydrid: 15 g Benzoesäureanhydrid, Chromoacetat entsprechend 75 g Kaliumbichromat, 120 g 50%ige Kalilauge. Aufarbeitung und Identifizierung wie oben, nur wurde das Reaktionsgemisch, um das Benzoesäureanhydrid geschmolzen zu erhalten, während der Reduktionsdauer auf 40° bis 50° gehalten. Ausbeute: 3,5 g Benzylalkohol.

Mitteilung aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Kiel

Ist die Methylgruppe am Benzolkern positiv oder negativ?

Erwiderung auf den gleichnamigen Aufsatz von W. Huntenburg

Von **Willy Herold** und **K. W. Rosenmund**

(Eingegangen am 13. August 1936)

In der oben genannten Arbeit[1]) nimmt W. Huntenburg kritisch Stellung zu einer Veröffentlichung des einen von uns[2]).

W. Huntenburg schreibt:

„Was mir an den Ausführungen Rosenmunds zu Bedenken Anlaß gibt, ist die Tatsache, daß er eine an einem Benzolkern befindliche Methylgruppe als positiv in dem Sinne ansieht, daß sie nach dem Gesetz der abwechselnden Polaritäten das mit ihr verbundene Kohlenstoffatom negativieren soll. Wir sind heute weit davon entfernt, auf rein physikalischem Wege in den Besitz eines richtigen Bildes von der Verteilung der elektrischen Ladungen in einem verhältnismäßig einfachen Molekül wie Chlorbenzol oder Toluol zu gelangen. Wir wissen nur, daß das Chlorbenzol und das Toluol im Gegensatz zum Benzol ein elektrisches Dipolmoment besitzen."

Er führt dann weiter aus, daß in den Substitutionsregelmäßigkeiten bei Einführung eines zweiten Substituenten in den Benzolkern CH_3 sich ebenso verhalte wie ein Halogen, folgert daraus, daß die Methylgruppe ebenso wie Chlor einen negativen Charakter haben müsse, und schreibt: „Es erscheint mir daher reichlich gewagt, der Methylgruppe bei anscheinend

[1]) W. Huntenburg, dies Journ. **145**, 229 (1936).

[2]) K. W. Rosenmund, Ztschr. angew. Chem. **48**, 701 (1935).

vorliegendem Bedarf (!! die Verf.) das umgekehrte Vorzeichen zu geben."

Weiter sei noch folgende Feststellung zu der Frage, weshalb das Vorzeichen der Methylgruppe nicht eindeutig festgelegt erscheint, hervorgehoben: „Die Methylgruppe unterscheidet sich vom Substituenten Chlor dadurch, daß in ihr zweierlei Atome enthalten sind. Von diesen muß (? die Verf.) das an den Kern angeschlossene Kohlenstoffatom der Träger der negativen Ladung sein, wodurch sich für die Wasserstoffatome positiver Charakter ergibt, was im besten Einklang mit den sonstigen Eigenschaften der Wasserstoffatome steht. Hieraus ergibt sich, daß die Methylgruppe eine überwiegende Anzahl von positiven Anteilen besitzt, so daß dadurch die Möglichkeit gegeben ist, daß sie, als Ganzes betrachtet, überwiegend positiv ist; man darf dann aber nicht mit dem Gesetz der abwechselnden Polaritäten der Atome operieren."

Nach weiteren Ausführungen über Reaktionsfähigkeit usw., wobei W. Huntenburg feststellt, daß die Methoxygruppe sich in jeder Beziehung der Methylgruppe entsprechend verhalte, und zwischen einer alternierenden Polarität der Bindungen und einer solchen der Atome unterscheidet, äußert er die Ansicht, daß hinsichtlich eines Zusammenhanges zwischen polarem Charakter und pharmakologischer Wirkung von den Substituenten Methyl-, Methoxy- und Lactongruppe letztere nicht (wie bei Rosenmund) als polar am wirksamsten, sondern als polar am wenigsten wirksam betrachtet werden müsse.

Wir können uns den oben ausgeführten Ansichten von W. Huntenburg nicht anschließen, sondern bemerken dazu folgendes:

1. Bei dem Zusammenhang zwischen Polarität und pharmakologischer Wirksamkeit ist die induzierende Wirkung eines Substituenten auf den Benzolkern bzw. durch den Benzolkern hindurch zu trennen von der polaren Wirkung nach außen (dem äußeren elektrischen Feld), welche das Molekül zur Komplexbildung oder Anlagerung befähigt, was für die pharmakologische Wirksamkeit von ausschlaggebender Bedeutung sein kann. Soweit es sich hierbei um Dipolassoziation oder Induktionseffekte handelt, wird die Lactongruppe, welche nicht nur ein großes Gesamtmoment, sondern auch große und leicht

zugängliche Partialmomente ($\mu_{C=O} = 2{,}7 \cdot 10^{-18} e.s.E$, $\mu_{C-O-C} = 1{,}2 \cdot 10^{-18} e.s.E$) besitzt, erheblich wirksamer sein als die Methyl- oder Methoxygruppe.

2. Die Ableitung dafür, daß Methyl „als Ganzes betrachtet, überwiegend positiv ist", obwohl es eine negative Gruppe sein soll, ist nicht ganz verständlich. Aus einer einfachen Abzählung der Träger der positiven und negativen Elektrizität ohne Rücksicht auf ihre Wertigkeit lassen sich keine Schlüsse auf die Gesamtladung ziehen. Wohl aber ist die Anordnung der einzelnen Bindungsmomente innerhalb der Gruppe bestimmend für das äußere elektrische Feld.

3. Unseres Erachtens ist es nicht angängig, aus den Substitutionsregelmäßigkeiten Aussagen über so spezielle physikalische Daten wie Richtung der Bindungsmomente abzuleiten. Einmal sind die Substitutionsregelmäßigkeiten keine Gesetze, sondern statistische Aussagen mit einer Wahrscheinlichkeit von vielleicht 70%[1]; außerdem dürfen aus Nichtionenreaktionen solche Schlüsse nur dann gezogen werden, wenn die Einzelvorgänge der Umsetzungen bekannt sind. Auch diese Bedingung ist bei den Herstellungsverfahren der zweifachen Benzolsubstitutionsprodukte, wobei oft Katalysatoren unbekannter Wirkungsweise eine Rolle spielen, im allgemeinen wohl nicht erfüllt. Umgekehrt ist zu hoffen, daß einmal bei besserer Kenntnis aller zur Einleitung irgendwelcher Reaktionen erforderlichen Eigenschaften (Ladungsverteilung, Anregungsenergie, Übergangswahrscheinlichkeiten usw.) aus physikalischen Daten heraus die Substitutionsregelmäßigkeiten nicht nur in ihren Regeln, sondern auch in den Abweichungen von der Regel verstanden werden können.

4. Rein physikalische Methoden wie Messungen des Dipolmomentes, der Depolarisation des Streulichtes, des Kerreffektes, der Röntgeninterferenz oder Elektronenstrahlbeugung, der Lichtabsorption, Analyse der Bandenspektren u. ä. vermitteln uns bereits heute etwas mehr als lediglich die Kenntnis von dem Vorhandensein eines Dipolmomentes. Aus solchen physikalischen Messungen soll im folgenden abgeleitet werden, daß die Methylgruppe am Benzolkern positiv ist, d. h. daß der positive

[1] Vgl. Holleman, Lehrbuch d. organ. Chemie.

Pol des Bindungsmomentes $C_{al}—C_{ar}$ im Methylkohlenstoffatom und der negative Pol im benachbarten Benzolkohlenstoffatom liegt.

Bei der Abfassung der oben genannten Arbeit[1]) waren für die Zuordnung der Substituenten $-CH_3$ und $-OCH_3$ als positive oder negative Gruppen die Überlegungen von W. Herold[2]) und von O. Fuchs und K. L. Wolf[3]) zugrunde gelegt worden, die zunächst (a—c) skizziert werden sollen.

a) Folgerungen aus der Hundschen Theorie. Hund[4]) hat Berechnungen über den sterischen Bau von Verbindungen des Typus ABn, in denen also ein Zentralatom A von n Atomen B irgendwie umgeben ist, auf klassisch-physikalischer Grundlage durchgeführt. Danach ist die höchstsymmetrische Form stets und nur dann die stabilste Anordnung, wenn (ausgehend von einem heteropolaren Ansatz) das Zentralatom A weniger polarisierbar ist als das Außenatom B; der Übergang zur homöopolaren Bindung ändert an dieser Hauptaussage nichts, nur treten an die Stelle der Ionenladungen die Polladungen des Bindungsmomentes. Die quantenmechanische Behandlung[5]) des Problems ergänzt die klassische Rechnung in verschiedenen Punkten und führt sonst zu den gleichen allgemeinen Schlußfolgerungen. In denjenigen Fällen, in denen bei einfachen Molekülen des Typus ABn die Polarisierbarkeiten hinreichend genau bekannt sind, ergeben Messungen des Dipolmomentes, der Röntgeninterferenz, der Anisotropie der Polarisierbarkeit, des Kerreffektes usw., die von der Hundschen Theorie geforderte Molekülform (z. B. CO_2, CS_2 und CCl_4 als symmetrische Moleküle, SO_2 als unsymmetrisches Molekül), so daß vermittels der so bestätigten Theorie aus der bekannten Anordnung der Atome eines Moleküls Schlüsse auf die Polarisierbarkeit und damit auf den Ladungssinn der Atome gezogen werden können. Z. B. zeigen von den Hydriden OH_2, NH_3

[1]) Rosenmund, a. a. O.

[2]) W. Herold, Ztschr. phys. Chem. **18**, 265 (1932).

[3]) O. Fuchs u. K. L. Wolf, in Bd. 6 I B, §§ 19 und 20 von Eucken-Wolfs Hand- und Jahrbuch der Chemischen Physik. Leipzig 1935.

[4]) F. Hund, Ztschr. Physik **31**, 81 (1925); **32**, 1 (1925).

[5]) Literatur vgl. bei O. Fuchs u. K. L. Wolf, a. a. O., S. 352, Anm. 2.

und CH_4 die Moleküle OH_2 und NH_3 unsymmetrischen Bau (H_2O ist gewinkelt statt gradlinig, NH_3 eine Pyramide anstatt ein gleichseitiges Dreieck), während bei CH_4 die symmetrischste Form realisiert ist; d. h. die H-Ionen des heteropolaren Ansatzes sind bei OH_2 und NH_3 weniger polarisierbar, im CH_4 polarisierbarer als das Zentralatom, was nur möglich ist, wenn bei den ersten beiden Molekülen die H-Ionen positiv (Protonen), bei CH_4 dagegen negativ (Proton mit zwei Elektronen) sind und die Zentralatome entsprechend durch O'', N''' und C^{++++} wiedergegeben werden. Der Übergang zur homöopolaren Bindung (gegenseitige starke Polarisation der Ionen) wird zwar eine Verminderung des Ladungsgegensatzes, aber keine Ladungsumkehr bedingen, so daß auf jeden Fall im OH_2 und NH_3 die H-Atome als Schwerpunkte der positiven Ladung (dementsprechend O und N als Schwerpunkte der negativen Ladung) und in CH_4 als Schwerpunkte der negativen Ladung (entsprechend C als positiv) anzusprechen sind. Dieses Ergebnis stimmt sehr gut überein mit der Sonderstellung des CH_4 im Gang der Ionisierungsspannungen und der p-Werte der Dispersionsformel in der Reihe Ne, FH, OH_2, NH_3 und CH_4[1]). Treten die Gruppen $-OH$, $-NH_2$ und CH_3 als Substituenten in organischen Verbindungen auf, so ist also — je nach dem Charakter des mit dem Zentralatom des Substituenten verbundenen C-Atoms[2]) — die CH_3-Gruppe als erheblich positiver oder als weniger stark negativ oder als entgegengesetzt geladen zu betrachten wie $-OH$ und $-NH_2$.

b) Ergebnisse der Absorptionsmessungen an Benzolderivaten[3]). Die Ausprägung der Kernschwingungsteilbanden in den UV-Absorptionskurven der Benzolmonoderivate ist erheblich schlechter als bei der Absorptionskurve des Benzols. Das ist zurückzuführen auf die Induktion von C—C-Bindungsmomenten im Benzolring durch den polaren Substituenten (untersucht wurden $-CH_3$, $-Cl$, $-OR$, $-OH$ und $-NH_2$); obwohl durch eine Polarisation der homöopolaren

[1]) Vgl. hierzu O. Fuchs u. K. L. Wolf, a. a. O., S. 356, Tab. 17.

[2]) Also C_{al} in Alkohol, Amin und Paraffin, C_{ar} in Phenol, Anilin und Toluol, Carbonyl-C in Säure, Säureamid und Keton usw.

[3]) K. L. Wolf u. W. Herold, Ztschr. phys. Chem. **13**, 201 (1931); vgl. zur Theorie auch W. Herold, Ztschr. phys. Chem. **18**, 268—270 (1932).

C—C-Bindung die Kernschwingungen exakter definiert werden, muß die gesamte Strukturausprägung verwaschener werden, weil die Größe der induzierten Momente mit wachsendem Abstand der zu induzierenden C—C-Bindung von dem Substituenten geringer wird, und sich daher mehrere nur wenig voneinander abweichende Schwingungsbanden überlagern. Bei Anwesenheit von zwei Substituenten ist entsprechend zu erwarten, daß die beste Strukturausprägung dann auftritt, wenn die Induktionswirkungen beider Substituenten sich addieren und gleichzeitig die Größe der induzierten Momente möglichst ausgeglichen wird, während verwaschene Struktur dann resultieren sollte, wenn die Induktionswirkungen beider Substituenten sich teilweise aufheben und die einzelnen induzierten Momente stark differieren. Es läßt sich leicht zeigen, daß bei zwei gleichsinnig geladenen Substituenten in m-Stellung die beste und in p-Stellung die schlechteste Strukturausprägung[1]) auftreten sollte und daß bei entgegengesetzt geladenen Substituenten die Verhältnisse umgekehrt liegen. In der Tat ergeben die Messungen beste Strukturausprägung bei Meta-Substitutionsprodukten stets dann, wenn beide Substituenten gleich sind (womit die obige Überlegung als richtig erwiesen ist), ferner dann, wenn bei verschiedenen Substituenten beide der Reihe –Cl, –OR, –OH und $-NH_2$ angehören; dagegen ist bei der Kombination von $-CH_3$ mit einem der vorigen Substituenten die Strukturausprägung bei m-Stellung am schlechtesten und bei p-Stellung am besten. D. h. als Substituenten am Benzol sind die Gruppen –Cl, –OR, –OH und $-NH_2$ unter sich gleichsinnig geladen aber entgegengesetzt wie $-CH_3$[2]). Da der negative Charakter des Chlors wohl allgemein anerkannt wird, folgt daraus, daß $-CH_3$ ein positiver Substituent ist und die anderen genannten Gruppen negative Substituenten sind in bester Übereinstimmung mit dem unter a) Gesagten.

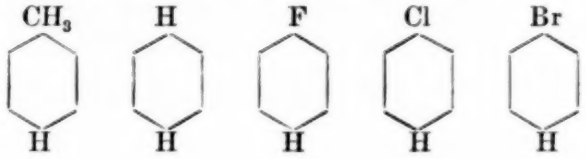
c) Übereinstimmung mit chemischem Material. Als weitere Stütze für die Gültigkeit dieser Folgerungen zitieren

---

[1]) Über die o-Stellung kann keine exakte Voraussage gemacht werden, da der Einfluß des Orthoeffektes nicht abschätzbar ist.

[2]) Ebenso wie $-CH_3$ verhält sich $-C(=O)R$, das also auch als positiv anzusprechen ist.

wir O. Fuchs und K. L. Wolf, a. a. O.: „Die wechselnde Ladungsart des H in den verschiedenen Bindungen tritt auch in dem chemischen Verhalten zutage. So kann das elektronegative Cl in aliphatischen Verbindungen relativ leicht Wasserstoff ersetzen, wesentlich schwerer aber an Stelle eines am O oder N sitzenden H-Atoms treten. Bemerkenswert ist schließlich in diesem Zusammenhange auch das von v. Braun und Friedsam[1]) erhaltene Ergebnis, daß die Substituierbarkeit des p-ständigen H-Atoms in der Reihenfolge



abnimmt.

Das elektropositive C in der CH_3-Gruppe ist hiernach deutlich unterschieden von den elektronegativen Halogenen."

d) Ergebnisse neuer Untersuchungen. Mit völlig anderen Methoden sind kürzlich die obigen Ergebnisse bestätigt worden: Auf Grund der Analyse von Bandenspektren (C–H-Oberschwingungen) der niederen Paraffine schätzen Timm und Mecke[2]) das Bindungsmoment

$$C_{al} - H \text{ zu } 0{,}3 - 0{,}4.10^{-18}\, e.s.E,$$

wobei der negative Pol im H-Atom liegen muß. Zu etwa dem gleichen Wert — $0{,}2.10^{-18}\, e.s.E$, allerdings mit größerer Fehlergrenze — kommt H. Trieschmann[3]) durch Zerlegung des Gesamtmomentes von $CHCl_3$ und CH_2Cl_2 in die Partialmomente unter Benutzung der röntgenographisch und mit Elektronenstrahlen gemessenen Valenzwinkel; dabei ist wiederum H als negativ gegenüber C anzusetzen. Mit dem Wert $0{,}2.10^{-18}\, e.s.E$ erhält Trieschmann ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen Berechnung und Messung für die Momentwerte der Chlormethane. In beiden Arbeiten wird also [eine Bestätigung des unter a) Gebrachten] gefunden, daß in der CH_3-Gruppe das C positiver als das H-Atom ist. Unter Zugrundelegung eines Mittelwertes von $0{,}3.10^{-18}\, e.s.E$

[1]) J. v. Braun u. A. Friedsam, Ber. **65**, 1680 (1932).
[2]) B. Timm u. R. Mecke, Ztschr. Phys. **98**, 363 (1935).
[3]) H. Trieschmann, Ztschr. phys. Chem. **32**, 22 (1936).

für das C–H-Moment, erhält man für das Moment der CH_3-Gruppe (etwa im Äthan) den Wert $0{,}3.10^{-18}\,e.s,E$, wobei der positive Pol im C, der negative im Mittelpunkt des H_3-Dreiecks, also in der Verlängerung der vierten Bindungsachse, liegt. Wie Herr Trieschmann[1]) uns freundlicherweise mitteilte, läßt sich hieraus und aus den Momenten von Toluol, Chlorbenzol und p-Chlortoluol ableiten, daß das Bindungsmoment C_{ar}–C_{al} etwa den Wert $0{,}7.10^{-18}\,e.s.E$ haben wird mit dem negativen Pol im C_{ar} und dem positiven Pol im C_{al}.

Insgesamt dürfte mit den unter a–d gebrachten Überlegungen mit hinreichender Sicherheit erwiesen sein, daß die Methylgruppe am Benzolkern als positiver Substituent zu betrachten ist.

---

[1]) Eingehende Darstellung erfolgt demnächst a. a. O. durch Herrn Trieschmann.

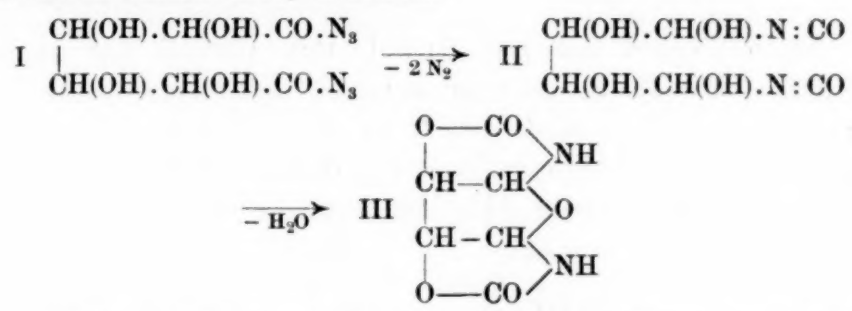
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Köln

Über das Hydrazid und Azid der 3,4-Dioxyfuran-2,5-dicarbonsäure

Von **August Darapsky** und **Max Stauber**[1])

(Eingegangen am 28. August 1936)

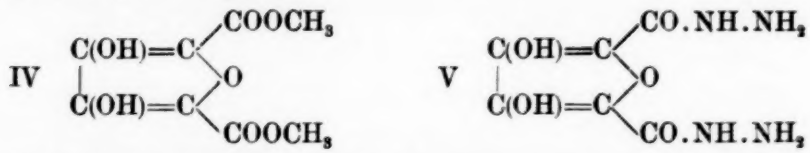
Bei der Zersetzung von Schleimsäure-diazid (I) mit Alkohol oder Wasser hatte der eine von uns[2]) infolge spontaner Umlagerung des wohl zunächst entstehenden Diisocyanats (II) und unter gleichzeitigem Austritt von einem Mol. Wasser eine tricyclische Verbindung (III), das Dilacton der Dioxy-tetrahydrofuran-dicarbaminsäure, erhalten:



Wir versuchten nunmehr, auf anderem Wege, unmittelbar von einem Furanderivat, nämlich dem 3,4-Dioxyfuran-2,5-dicarbonsäure-dimethylester[3]) (IV), ausgehend, über das Hydrazid und Azid zur gleichen Verbindung (III) zu gelangen. Der Ester gab in alkoholischer Lösung mit Hydrazinhydrat, seiner phenolischen Natur entsprechend, zunächst ein weißes Bisdiammoniumsalz, bei mehrstündigem Kochen mit Hydrazinhydrat selbst dagegen das hellgelbe Monodiammoniumsalz des zugehörigen Dihydrazids, das mit der berechneten Menge verdünnter Salz-

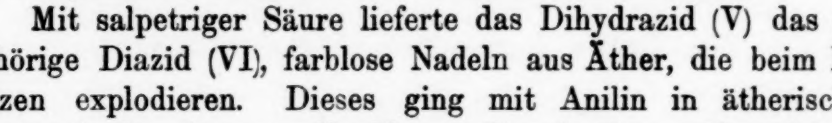
[1]) Vgl. Max Stauber, Inaug.-Diss. Köln, 1922. Ungedruckt.
[2]) Darapsky, dies. Journ. [2] **94**, 289 (1916).
[3]) Hinsberg, Ber. **45**, 2416 (1912).

säure in das farblose freie 3,4-Dioxyfuran-2,5-dicarbonsäure-dihydrazid (V) überging.

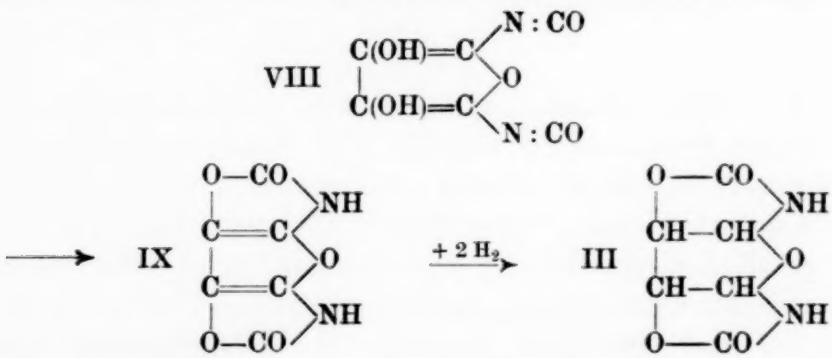


Zur Charakterisierung des Dihydrazids wurden dargestellt das Dihydrochlorid und das Dipikrat sowie weiter die Dibenzal-, Di-o-oxybenzal-, Dicinnamal- und Diacetonverbindung.

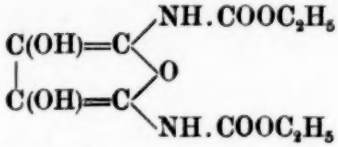
Mit salpetriger Säure lieferte das Dihydrazid (V) das zugehörige Diazid (VI), farblose Nadeln aus Äther, die beim Erhitzen explodieren. Dieses ging mit Anilin in ätherischer Lösung in das citronengelbe Monoanilinsalz über, während beim direkten Erhitzen mit Anilin selbst unter Austritt von Stickstoffwasserstoff das farblose Dianilid (VII) entstand.

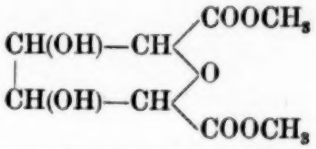


Beim Kochen des Diazids (VI) mit Alkohol war analog der Zersetzung des Schleimsäure-diazids Umlagerung des primär entstehenden Diisocyanats (VIII) in das Dilacton (IX) zu erwarten; letzteres sollte endlich bei der Hydrierung eine mit obengenanntem Dilacton (III) identische Verbindung liefern:



Überraschenderweise gab das Diazid (VI) aber mit Alkohol, ohne daß Ringschluß eintrat, das normale 3,4-Dioxyfuran-2,5-diurethan (X), das sich auch durch Erhitzen nicht unter Abspaltung von 2 Mol. Alkohol in das Dilacton (IX) überführen ließ.

X 

XI 

Beim Erwärmen des Diazids (VI) in indifferenten Medien, wie Toluol, entstand unter Stickstoffentwicklung ein festes, ziegelrotes Produkt, das sich nicht reinigen ließ und annähernd die Zusammensetzung des Diisocyanats (VIII) besaß, das aber geruchlos war und mit Alkohol nicht in das Diurethan (X) überging; vielleicht enthielt dieses Produkt das Dilacton (IX).

Wir versuchten endlich, 3,4-Dioxyfuran-2,5-dicarbonsäuredimethylester (IV) mittels Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium nach Skita[1]) sowie auf anderem Wege, mit Natriumamalgam, Aluminiumamalgam sowie mit Natrium in siedendem Alkohol, zum zugehörigen Tetrahydroester (XI) zu reduzieren, um diesen alsdann nach der Azidreaktion unmittelbar in das seiner Zeit von dem einen von uns aus Schleimsäurediazid erhaltene Dilacton (III) überzuführen. Es gelang aber in keiner Weise, jenen Ester zu hydrieren; derselbe wurde vielmehr bei allen Versuchen stets unverändert zurückerhalten.

Beschreibung der Versuche

3,4-Dioxyfuran-2,5-dicarbonsäure-dimethylester (IV)

Diesen Ester stellten wir nach der Vorschrift von Hinsberg[2]) durch Kondensation von Oxalester mit Diglykolsäureester dar. Schmp. 220°.

Die erforderliche Diglykolsäure gewannen wir nach den Angaben von Schreiber[3]): 100 g Bariumhydroxyd werden mit 120 ccm Wasser zu einem dünnen Brei angerührt und 25 g Monochloressigsäure hinzugegeben. Man erhitzt 10 Stunden am Rückflußkühler, wobei sich das Bariumsalz der Diglykolsäure als sandiger Niederschlag abscheidet. Nach dem Erkalten filtriert man den Niederschlag ab, entfernt geringe Mengen Bariumcarbonat mittels verdünnter Essigsäure und wäscht dann mit viel heißem Wasser aus. Das bei 170—180° ge-

[1]) Ber. **45**, 3589 (1912).
[2]) Ber. **45**, 2416 (1912).
[3]) Dies. Journ. (2) **13**, 444 (1876).

trocknete Salz ist wasserfrei. Ausbeute: ungefähr 75%. Zur Abscheidung der freien Säure wird das Bariumsalz mit der äquivalenten Menge verdünnter Schwefelsäure gekocht, das Bariumsulfat abfiltriert und die Lösung zunächst auf freier Flamme und zum Schluß i. V. auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft.

Diglykolsäure-dimethylester wurde von Anschütz[1]) aus Diglykolsäuredichlorid und Methylalkohol dargestellt. Einfacher erhält man den Ester aus der Säure selbst durch mehrstündiges Kochen der wasserfreien Säure mit der 4-fachen Menge 5%iger methylalkoholischer Salzsäure. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Alkohols wird der Rückstand direkt i. V. fraktioniert ohne Anwendung eines Kühlers, damit der Ester nicht schon im Ansatzrohr erstarrt. Sdp. 120° bei 13 mm. Schmp. 35°.

Bisdiammoniumsalz. 2,16 g 3,4-Dioxyfuran-2,5-dicarbonsäuredimethylester (10 M. M.) löst man in 75 ccm Alkohol unter Erwärmen auf und setzt 1 g Hydrazinhydrat (20 M. M.) zu. Das Bisdiammoniumsalz fällt sofort als weißes, krystallinisches Pulver aus. Man wäscht das Produkt nach dem Absaugen mit Alkohol und Äther und trocknet i. V. über Schwefelsäure. Das Salz ist in Wasser mäßig löslich, in Alkohol und Äther unlöslich. Die wäßrige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid ebenso wie der Ester selbst violett. Beim Erhitzen färbt sich das Salz gelb und schmilzt unscharf gegen 168° unter Braunfärbung.

0,2000 g Subst.: 0,2497 g CO_2, 0,1053 g H_2O. — 0,2000 g Subst.: 34,3 ccm N (18°, 763 mm).

$C_8H_8O_7, 2N_2H_4$ (280)	Ber.	C 34,28	H 5,71	N 20,00
	Gef.	„ 34,07	„ 5,89	„ 19,82

3,4-Dioxyfuran-2,5-dicarbonsäure-dihydrazid (V)

Monodiammoniumsalz. 21,6 g 3,4-Dioxyfuran-2,5-dicarbonsäure-dimethylester (100 M. M.) werden mit 45 g Hydrazinhydrat (900 M. M.) übergossen. Unter Erwärmung wird der zunächst dicke Brei beim Umschütteln dünnflüssiger, ohne daß Lösung eintritt. Die Mischung wird 3—4 Stunden am

[1]) Ann. Chem. 273, 65 (1893).

Rückflußkühler auf dem Sandbad zum schwachen Sieden erhitzt und dabei die abgeschiedenen Brocken von Zeit zu Zeit zerdrückt. Das Reaktionsprodukt, ein grobkörniges, hellgelbes Pulver, wird abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen. Zur Entfernung des letzten Restes Hydrazin bringt man die Substanz ins Vakuum über Schwefelsäure. Ausbeute: 91 %. Das Salz färbt sich beim Erhitzen über 200° braun, ohne zu schmelzen. In verdünnter Salzsäure löst es sich leicht auf.

0,1240 g Subst.: 36,3 ccm N (23°, 760 mm).

$C_6H_8O_5N_4, N_2H_4$ (248,2) Ber. N 33,84 Gef. N 33,76

2,48 g obigen Hydrazinsalzes (10 M. M.) schlämmt man fein gepulvert in etwa 75 ccm Wasser auf und fügt 5 ccm 2-fach normaler Salzsäure (10 M. M.) zu. Unter ständigem Umrühren erwärmt man gelinde auf dem Wasserbad, worauf sich nach kurzer Zeit das freie Hydrazid als rein weißer Krystallbrei abscheidet, während Hydrazinchlorid in Lösung geht. Nach dem Erkalten saugt man den Niederschlag ab, wäscht mit Wasser und trocknet im Vakuumexsiccator. Das Hydrazid ist in Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig, Benzin und Benzol unlöslich, in heißem Wasser etwas löslich. Beim Erhitzen färbt es sich über 200° braun, ist aber bei 260° noch nicht geschmolzen. In verdünnter Salzsäure ist die Substanz klar löslich. Sie ist ebenso, wie ihre Kondensationsprodukte mit Aldehyden und Aceton, schwer verbrennlich.

0,1624 g Subst.: 35,6 ccm N (20°, 762 mm).

$C_6H_8O_5N_4$ (216,1) Ber. N 25,93 Gef. N 25,61

Dihydrochlorid. Man löst das Hydrazid in der eben ausreichenden Menge verdünnter Salzsäure auf und leitet unter Kühlung mit Eis Chlorwasserstoffgas bis zur Sättigung ein. Das in konzentrierter Salzsäure schwer lösliche Salz fällt als weißer krystallinischer Körper aus. Die Substanz färbt sich gegen 170° hellbraun, wird bei 220° dunkelbraun und bei 260° fast schwarz. In Wasser ist sie leicht löslich.

0,1144 g Subst.: 18,8 ccm N (22°, 762 mm). — 0,1445 g Subst.: 0,1417 g AgCl.

$C_6H_8O_5N_4, 2\,HCl$ (289) Ber. N 19,39 Cl 24,54
Gef. „ 19,07 „ 24,26

Dipikrat. Man versetzt eine siedend heiße Lösung von 4,6 g Pikrinsäure mit 2,16 g Hydrazid und bringt den ent-

standenen gelben Niederschlag durch Zugabe weiterer Mengen heißen Wassers eben in Lösung. Beim Erkalten krystallisiert das Pikrat in langen, glänzenden, gelben Nadeln aus, die in Alkohol löslich, in Äther schwer löslich sind. Das Pikrat fällt auch aus der salzsauren Lösung des Hydrazids auf Zusatz einer wäßrigen kalt gesättigten Pikrinsäurelösung aus. Beim Erhitzen färbt sich das Salz bei 180° braun und zersetzt sich allmählich gegen 205°.

0,1200 g Subst.: 20,8 ccm N (15°, 762 mm).

$C_6H_8O_5N_4$, $2C_6H_3O_7N_3$ (674,3) Ber. N 20,77 Gef. N 20,60

Dibenzalverbindung. Löst man das Diammoniumsalz des Hydrazids in verdünnter Salzsäure und schüttelt die Lösung mit Benzaldehyd, so bildet sich eine Mischung von Benzaldazin und der Benzalverbindung des Hydrazids, die sich mit Äther voneinander trennen lassen. Zweckmäßiger geht man von dem freien Hydrazid aus, löst dieses in verdünnter Salzsäure und schüttelt mit Benzaldehyd, wobei die Benzalverbindung sofort rein ausfällt. Weißes Pulver. Unlöslich in Äther, Alkohol, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. In kalter verdünnter Natronlauge löst sich die Verbindung ziemlich schwer mit gelber Farbe. Schmp. 258° u. Zers.

0,1094 g Subst.: 13,3 ccm N (21°, 767 mm).

$C_{20}H_{16}O_5N_4$ (392,2) Ber. N 14,29 Gef. N 14,24

Di-o-oxybenzalverbindung. Scheidet sich beim Schütteln der Lösung des Hydrazids in verdünnter Salzsäure mit Salicylaldehyd als hellgelber, flockiger Körper ab. Nach 12-stündigem Stehen wird die Substanz abgesaugt und mehrmals mit Alkohol und Äther ausgewaschen. Die hellgelbe Verbindung ist in den gebräuchlichen Mitteln unlöslich. Schmp. über 270°.

0,1204 g Subst : 13,6 ccm N (23°, 755 mm).

$C_{20}H_{16}O_7N_4$ (424,2) Ber. N 13,21 Gef. N 12,94

Dicinnamalverbindung. Wird in analoger Weise, wie die Benzal- und o-Oxybenzalverbindung, mittels Zimtaldehyd dargestellt. Die Substanz ist intensiv gelb gefärbt und in den gewöhnlichen Mitteln unlöslich. Schmp. 240° u. Zers.

0,1040 g Subst.: 10,9 ccm N (23°, 769 mm).

$C_{24}H_{20}O_5N_4$ (444,3) Ber. N 12,61 Gef. N 12,23

Diacetonverbindung. Man erhitzt das Hydrazid mit einem großen Überschuß von Aceton zum Sieden und filtriert den nicht gelösten Rest ab. Beim Erkalten scheidet sich die Acetonverbindung in weißen Krystallen aus. Nach dem Absaugen wäscht man die Substanz mit kaltem Wasser aus. Sie ist in heißem Wasser löslich, scheidet sich aber beim Abkühlen nur schlecht wieder ab. Beim Erhitzen färbt sich die Substanz gegen 170° zunächst hellbraun, bei 220° dunkelbraun und bei 260° fast schwarz.

0,1604 g Subst.: 25,8 ccm N (21°, 760 mm).

$C_{12}H_{16}O_5N_4$ (296,2) Ber. N 18,92 Gef. N 18,67

3,4-Dioxyfuran-2,5-dicarbonsäure-diazid (VI)

5 g Diammoniumsalz des Hydrazids (20 M.M.) löst man in einer Mischung von 200 ccm Wasser und 10 ccm konz. Salzsäure und kühlt die Lösung durch Eisstücke auf 0° ab. Unter ständigem Rühren gibt man allmählich eine gleichfalls gekühlte Lösung von 4,2 g Natriumnitrit (60 M.M.) in 50 ccm Wasser hinzu. Die anfangs schwache Gasentwicklung verstärkt sich gegen Schluß der Reaktion. Man äthert die Flüssigkeit sofort aus, wäscht die ätherische Lösung zur Entfernung von Stickstoffwasserstoff einige Male mit kleinen Mengen Eiswasser und trocknet sie hierauf mit Chlorcalcium. Da das Azid in Äther ziemlich schwer löslich ist, benötigt man zum Ausschütteln ziemlich viel. Beim Trocknen der Lösung scheidet sich meist ein Teil des Azids schon in weißen Nädelchen ab, die sich aber leicht vom Chlorcalcium abschlämmen lassen. Man dampft dann den Äther auf einem schwach erwärmten Wasserbad ab und trocknet den noch warmen Rückstand durch Evakuieren. Das Azid krystallisiert in farblosen kleinen Nädelchen und explodiert, im Schmelzröhrchen erhitzt, bei 148 bis 149°. Ausbeute: ungefähr 60%. Versucht man größere Mengen Hydrazid auf einmal in Azid umzuwandeln, so sind die Ausbeuten bedeutend schlechter. Das nicht ganz trockne Azid zersetzt sich allmählich unter Gelbfärbung. In kalten Alkalien löst es sich mit intensiv gelber Farbe auf und wird aus der Lösung durch Säuren wieder gefällt. Beim Erhitzen mit Alkalien findet Verseifung statt.

0,2015 g Subst.: 60,3 ccm N (17°, 758 mm).

$C_6H_2O_5N_6$ (238,1) Ber. N 35,3 Gef. N 35,10

Anilinsalz. 1,2 g Azid (5 M.M.) werden mit einer Lösung von 1,9 g Anilin (20 M.M.) in etwa 50 ccm absolutem Äther mehrere Stunden auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt, der gebildete fein krystallinische, citronengelbe Körper abgesaugt, mit Äther gewaschen und i. V. über Schwefelsäure getrocknet. Auf dem Spatel in die Flamme gebracht, verpufft das Salz. Der Stickstoffgehalt wurde um etwa 1% zu niedrig gefunden.

0,0404 g Subst.: 9,9 ccm N (21°, 766 mm).

$C_6H_2O_5N_6$, C_6H_7N (331,2) Ber. N 29,61 Gef. N 28,68

Mit verdünnten Säuren fällt unter Abspaltung von Anilinsalz das freie Azid aus. Mit Kalilauge gekocht, destilliert Anilin ab, das durch die Chlorkalkreaktion nachgewiesen wurde; der intensiv rote Rückstand entwickelte beim Ansäuern Stickstoffwasserstoff.

3,4-Dioxyfuran-2,5-dicarbonsäure-dianilid (VII)

Das Azid wird mit ungefähr dem 5-fachen Gewicht Anilin im Ölbad allmählich auf 150° erhitzt. Unter lebhafter Entwicklung von Stickstoffwasserstoff bildet sich eine braune Lösung, die nach dem Erkalten fast ganz zu einer zähen Masse erstarrt. Diese wird zur Entfernung von Anilin in einer Reibschale mit verdünnter Salzsäure durchgerieben und der Rückstand mehrmals aus Eisessig umkrystallisiert. Das Anilid bildet ein fast farbloses Pulver, dessen Schmelzpunkt über 260° liegt.

0,0552 g Subst.: 3,9 ccm N (19°, 760 mm).

$C_{18}H_{14}O_5N_2$ (338,2) Ber. N 8,28 Gef. N 8,33

3,4-Dioxyfuran-2,5-dicarbaminsäure-diäthylester (X)

0,5 g trocknes Azid werden mit 25 ccm frisch über Ätzkalk destilliertem Alkohol auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Das Azid geht dabei unter lebhafter Stickstoffentwicklung mit gelber Farbe in Lösung. Nach Beendigung der Gasentwicklung hört man sofort mit dem Erhitzen auf. Beim Verdunsten der intensiv gelben Lösung bei gewöhnlicher Temperatur scheidet sich das Urethan bisweilen als gelbes Pulver ab, das man ab-

filtriert, mit wenig kaltem Wasser wäscht und im Exsiccator trocknet. Schmp. 147°. Beim Verdunsten hinterbleibt häufig, besonders nach dem Abdampfen auf dem Wasserbad eine zähe, gelbe Schmiere, aus der man das Urethan durch Ausziehen mit Dekalin erhält. Die Ausbeute ist in diesem Falle gering. Das Urethan krystallisiert aus Dekalin in kleinen, gelben Nädelchen. Es ist sehr leicht löslich in Alkohol, in Aceton und Eisessig sowie in Wasser und heißem Benzol. Im Vakuum bis dicht unter den Schmelzpunkt erhitzt, sublimieren langsam citronengelbe Nädelchen des unveränderten Urethans; höher erhitzt, zersetzt sich die Substanz unter Dunkelfärbung. Mit Natronlauge erwärmt, entwickelt die Substanz Ammoniak. Setzt man zu der konz. alkoholischen Lösung eine Natriumalkoholatlösung, so scheidet sich das Natriumsalz in gelben Flocken aus, die sich an der Luft sofort braun färben.

0,1500 g Subst.: 0,2390 g CO_2, 0,0702 g H_2O. — 0,1128 g Subst.: 10,3 ccm N (27°, 761 mm).

$C_{10}H_{14}O_7N_2$ (274,1)	Ber.	C 43,78	H 5,14	N 10,22
	Gef.	„ 43,47	„ 5,24	„ 10,30

Zersetzung des 3,4-Dioxyfuran-2,5-dicarbonsäure-diazids in indifferenten Mitteln

2 g Azid werden mit 25 ccm durch Destillation über Natrium getrocknetem Toluol im Ölbad 4—5 Stunden zum Sieden erhitzt. Unter anfangs lebhafter, gegen Schluß dagegen sehr langsam verlaufender Stickstoffentwicklung geht das Azid in ein ziegelrotes Pulver über, das abgesaugt, mit Äther gut gewaschen und zur Entfernung sehr fest anhaftenden Toluols i. V. bei 100° getrocknet wird. An Stelle von Toluol kann auch ein anderes indifferentes Mittel, wie Benzol oder Dekalin, benutzt werden. Die erhaltene Menge Stickstoff entspricht 2 Mol. auf 1 Mol. Azid. Der geruchlose Körper ist unlöslich in Benzol, Toluol, Alkohol, Dekalin, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und kaltem Wasser. Da sich die Substanz nicht reinigen ließ, wurde das Rohprodukt der Analyse unterworfen. Die erhaltenen Zahlen passen annähernd auf die erwartete Formel des Diisocyanats (VIII) bzw. Dilactons (IX).

0,1050 g Subst.: 0,1498 g CO_2, 0,0124 g H_2O. — 0,0844 g Subst.: 10,7 ccm N (24°, 756 mm).

$C_6H_2O_5N_2$ (182)	Ber.	C 39,56	H 1,10	N 15,39
	Gef.	„ 38,92	„ 1,32	„ 14,49

Bei längerem Kochen mit Alkohol geht die Substanz zum größten Teil in Lösung. Nach dem Abdunsten des Alkohols bleibt eine braune, in Benzol und Dekalin unlösliche Schmiere zurück.

Ein Teil Substanz wurde mit der 10-fachen Menge Wasser an einem Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, der mit einer Vorlage mit Barytwasser in Verbindung stand. Es bildete sich ein starker Niederschlag von Bariumcarbonat. Der dunkelbraune Kolbenrückstand schied beim Erkalten ein braunes, amorphes Produkt aus, das sich in Natronlauge unter Ammoniakentwicklung löste. Die gleiche Abspaltung von Kohlendioxyd und Ammoniak fand auch beim Kochen der Substanz mit Säuren und Alkalien statt.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Köln

Über Hydrazinosäuren

Von **August Darapsky**

Vierte Abhandlung[1])

(Eingegangen am 28. August 1936)

Von Homologen der Hydrazino-essigsäure[2]) sind bisher folgende Verbindungen bekannt geworden: α-Hydrazino-propionsäure[3]), α-Hydrazino-n-buttersäure[4]) und α-Hydrazino-isobuttersäure[5]) sowie α-Hydrazino-n-valeriansäure[6]) und α-Hydrazino-isovaleriansäure[7]).

In Gemeinschaft mit Herrn Germscheid habe ich inzwischen die früher nur kurz beschriebene α-Hydrazino-isovaleriansäure durch Umsetzung von α-Brom-isovaleriansäure mit Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung nochmals dargestellt und eingehend untersucht. Herr Kreuter hat sodann im hiesigen Institut in analoger Weise α-Hydrazino-n-capronsäure und Herr Engelmann α-Hydrazino-isocapronsäure sowie weiter Herr Engels α-Hydrazino-önanthsäure und endlich Herr Trinius α-Hydrazino-n-nonylsäure gewonnen.

---

[1]) Erste Abhandlung, dies. Journ. (2) **96**, 251 (1917); zweite Abhandlung, dies. Journ. (2) **97**, 182 (1918); dritte Abhandlung, dies. Journ. (2) **99**, 179 (1919).

[2]) W. Traube u. Hoffa, Ber. **29**, 2729 (1896); Darapsky u. Prabhakar, Ber. **45**, 1654, 2617 (1912).

[3]) W. Traube u. Longinescu, Ber. **29**, 670 (1896); J. Thiele u. Bailey, Ann. Chem. **303**, 75 (1898).

[4]) W. Traube u. Longinescu, Ber. **29**, 674 (1896).

[5]) J. Thiele u. Stange, Ann. Chem. **283**, 37 (1894); J. Thiele u. Heusser, Ann. Chem. **290**, 1 (1896).

[6]) W. Traube u. Longinescu, Ber. **29**, 674 (1896).

[7]) Darapsky u. Prabhakar, dies. Journ. (2) **96**, 282 (1917).

Die Schmelzpunkte der normalen α-Hydrazino-capronsäure und ihrer Derivate liegen im Durchschnitt 20° tiefer wie der entsprechenden Körper der Iso-Reihe:

		Capronsäure	
		-n-	-iso-
Hydrazinosäure	Schmp.	199—201°	228°
Benzalverbindung . . .	„	102—103°	115,5°
o-Oxybenzalverbindung	„	123—124°	139°
Salzsaurer Äthylester .	„	75°	91—92°
Carbonamidäthylester .	„	102—103°	130°

Die gleiche Erscheinung, daß die normalen Verbindungen niedriger schmelzen als die entsprechenden Isosäuren, zeigen auch die α-Hydrazinobutter- und α-Hydrazinovaleriansäuren:

		Buttersäure		Valeriansäure	
		-n-	-iso-	-n-	-iso-
Hydrazinosäure	Schmp.	208°	237°	215°	230—235°
Benzalverbindung . . .	„	125°	144—145°	116°	121°

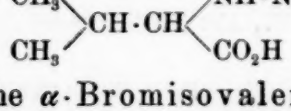
Die neu dargestellten Hydrazinosäuren wurden nicht nur durch eine Reihe von Derivaten näher charakterisiert, sondern auch über die Nitrosoester einerseits in die zugehörigen Aminosäuren, andererseits in die entsprechenden Azidosäuren übergeführt. Da die Natur dieser Umwandlungen bereits früher von mir[1]) besprochen wurde, kann ich mich im folgenden auf die Wiedergabe der Versuche beschränken.

Beschreibung der Versuche

I. α-Hydrazino-isovaleriansäure

[Bearbeitet von Johannes Germscheid[2])]

α-Hydrazino-isovaleriansäure,



Die erforderliche α-Bromisovaleriansäure wurde nach den Angaben von Schleicher[3]) durch Bromierung von käuflicher Isovaleriansäure erhalten und zeigte den angegebenen Schmelzpunkt 44°.

[1]) Dies. Journ. (2) 96, 267 (1917).

[2]) Vgl. Johannes Germscheid, Inaug.-Diss., Köln 1922. Ungedruckt.

[3]) Ann. Chem. 267, 115 (1892).

Zur Überführung in α-Hydrazinoisovaleriansäure wurde im wesentlichen nach der Vorschrift von Darapsky und Prabhakar[1]) verfahren: 27,2 g α-Bromisovaleriansäure (150 M. M.) gaben so, in 90 ccm absol. Alkohol gelöst und mit 20 g Hydrazinhydrat (400 M. M.) bis zur Beendigung der Reaktion auf dem Wasserbad erhitzt, ein Gemisch aus der Hydrazinosäure und Hydrazinbromid als dichten, weißen Niederschlag. Beim Umlösen aus heißem Wasser fiel α-Hydrazinoisovaleriansäure in glänzenden, weißen Blättchen aus. Die Ausbeute an reiner Säure betrug 7,9 g. Schmp. 230—235°, wie angegeben. Bei vorsichtigem Neutralisieren der Mutterlauge mit verdünnter Salzsäure schieden sich noch weitere geringe Mengen Hydrazinosäure ab. Diese wurden in wenig Salzsäure wieder gelöst und die Lösung mit Benzaldehyd geschüttelt. Die gebildete Benzalverbindung wurde mit Natronlauge aufgenommen, von Ungelöstem abfiltriert, mit Salzsäure wieder ausgefällt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 121°, wie früher, gefunden. Erhalten wurden 1,78 g Benzalverbindung, die 1,02 g Hydrazinosäure entsprechen. Die Gesamtausbeute an Hydrazinosäure war somit 8,92 g oder 45 % der Theorie.

Beim Versuch, das Ammoniumsalz darzustellen durch Lösen der Hydrazinosäure in konz. Ammoniak und Eindunsten im Vakuumexsiccator blieb ein weißer Körper zurück, der in Wasser schwer löslich war und mit Natronlauge kein Ammoniak entwickelte. Er erwies sich durch den Schmp. 230—235° als unveränderte Hydrazinosäure.

Hydrochlorid. Schied sich beim Eindunsten einer Lösung der Hydrazinosäure in verdünnter Salzsäure im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure und Kali in langen weißen, radialstrahlig angeordneten Nadeln aus. Schmp. 135,5°. Spielend löslich in Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in Äther. Zur Analyse wurde das Salz durch Fällen der alkoholischen Lösung mit Äther gereinigt.

0,0984 g Subst.: 14,1 ccm N (18°, 762 mm). — 0,1423 g Subst.: 0,1196 g AgCl.

$C_5H_{13}O_2N_2Cl$ (168,5) Ber. N 16,62 Cl 21,03 Gef. N 16,9 Cl 20,8.

[1]) Dies. Journ. (2) **96**, 282 (1917).

o-Oxybenzalverbindung. Wurde analog der Benzalverbindung[1]) durch Schütteln einer mit Salzsäure schwach angesäuerten wäßrigen Lösung der Hydrazinosäure mit Salicylaldehyd dargestellt und aus 50 %igem Alkohol umkrystallisiert. Feine, weiße Nädelchen vom Schmp. 124°. Löslich in Alkalien mit tiefgelber Farbe.

0,1124 g Subst.: 11,3 ccm N (18°, 756 mm).

$C_{12}H_{16}O_3N_2$ (236,2) Ber. N 11,86 Gef. N 11,7.

Cinnamalverbindung. Fiel aus einer wäßrigen Lösung der Hydrazinosäure bei kräftigem Schütteln mit Zimtaldehyd in gelben Flocken aus. Durch Umkrystallisieren aus 80 %igem Alkohol wurden kleine, hellgelbe Nädelchen vom Schmp. 137–139° erhalten. Beim Aufbewahren färbt sich die Substanz allmählich dunkler, an der Luft verschmiert sie mit der Zeit.

0,1408 g Subst.: 13,4 ccm N (19°, 759 mm).

$C_{14}H_{18}O_2N_2$ (246,23) Ber. N 11,38 Gef. N 11,1

Salzsaurer Methylester. 13,2 g Hydrazinosäure (100 M. M.) wurden mit einer Mischung von 80 ccm absolutem Methylalkohol und 50 ccm gesättigter methylalkoholischer Salzsäure $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbad gekocht. Beim Abkühlen schied sich der salzsaure Methylester direkt krystallinisch ab. Zur Analyse wurde die Verbindung aus einer Lösung in Methylalkohol mit Äther gefällt. Schmp. 112°.

0,1220 g Subst.: 16,3 ccm N (21°, 758 mm). — 0,1314 g Subst.: 0,1031 g AgCl.

$C_6H_{15}O_2N_2Cl$ (182,63) Ber. N 15,34 Cl 19,42 Gef. N 15,4 Cl 19,4

Aus der wäßrigen Lösung obigen Hydrochlorids schied sich mit konz. Kaliumcarbonatlösung der freie Ester als Öl ab. Dieses wurde mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung über Natriumsulfat getrocknet und der Äther i. V. abgedunstet. Das so erhaltene gelbe, angenehm esterartig riechende Öl zersetzte sich beim Aufbewahren unter Gasentwicklung. Beim Versuch, das Öl i. V. zu destillieren, trat gleichfalls Zersetzung ein. Dagegen wurde aus der ätherischen Lösung des frisch bereiteten Esters durch Einleiten von trocknem Chlorwasserstoffgas obiges Hydrochlorid vom Schmp. 112° wieder zurückerhalten.

Salzsaurer Äthylester. Wurde analog dem salzsauren Methylester durch halbstündiges Kochen der Hydrazinosäure mit

[1]) Dies. Journ. (2) **96**, 282 (1917).

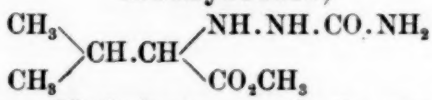
absolut äthyl-alkoholischer Salzsäure und Abdestillieren des überschüssigen Alkohols unter vermindertem Druck dargestellt. Das Rohprodukt wurde in absolutem Alkohol gelöst und die Lösung in viel Äther eingegossen. Beim Impfen oder Reiben mit einem Glasstab fiel der salzsaure Äthylester als fein krystallinischer Niederschlag aus. Spielend löslich in Wasser, weniger in kaltem absol. Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther. Schmp. 104°.

0,1158 g Subst.: 14,3 ccm N (19°, 762 mm). — 0,1722 g Subst.: 0,1240 g AgCl.

$C_7H_{17}O_2N_2Cl$ (196,66) Ber. N 14,25 Cl 18,03 Gef. N 14,5 Cl 17,8

Der analog dem freien Methylester aus dem Salz abgeschiedene freie Äthylester bildete ein hellgelbes, in Wasser unlösliches Öl von angenehmem Geruch, das sich gleichfalls beim Aufbewahren zersetzt und auch i. V. nicht destillieren läßt, aber mit Salzsäuregas wieder das Hydrochlorid vom Schmp. 104° zurücklieferte.

Carbonamid-α-hydrazino-isovaleriansäure-methylester,



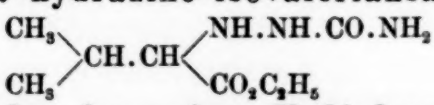
Der salzsaure Methylester wurde in wenig Wasser gelöst und mit einer konz. wäßrigen Lösung von cyansaurem Kalium versetzt. Beim Abkühlen und Reiben mit einem Glasstab fiel die Carbonamidverbindung als weißer, krystallinischer Niederschlag aus. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol wurden kleine Kryställchen vom Schmp. 126,5° erhalten.

0,1055 g Subst.: 20,5 ccm N (21°, 754 mm).

$C_7H_{15}O_3N_3$ (189,18) Ber. N 22,22 Gef. N 22,4

Die Verbindung kondensierte weder mit Benzaldehyd noch mit Salicylaldehyd. Auch die Versuche, ein salzsaures Salz darzustellen, führten zu keinem Ergebnis. Der Carbonamidrest ist also wahrscheinlich entsprechend der gewählten Formel in die Aminogruppe des Hydrazinrestes eingetreten.

Carbonamid-α-hydrazino-isovaleriansäure-äthylester



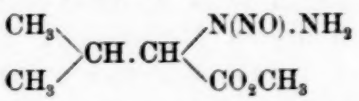
Wurde analog der vorigen Verbindung aus dem salzsauren Äthylester und cyansaurem Kalium in konz. wäßriger

Lösung dargestellt und zur Analyse durch Ausfällen einer Lösung in Chloroform mit Petroläther gereinigt. Schmp. 130°. Bei wiederholtem Umkrystallisieren aus heißem Wasser sank der Schmelzpunkt ständig, wohl infolge teilweiser Verseifung des Esters.

0,0893 g Subst.: 15,6 ccm (21°, 765 mm).

$C_8H_{17}O_3N_3$ (203,21) Ber. N 20,68 Gef. N 20,4

Nitroso-α-hydrazino-isovaleriansäure-methylester,



Eine Lösung von 5,46 g salzsaurem Hydrazino-isovaleriansäure-methylester (40 M.M.) in wenig Wasser wurde unter Eiskühlung mit einer konz. wäßrigen Lösung von 2,76 g Natriumnitrit (40 M.M.) versetzt. Nach längerem Stehen schied sich der Nitrosoester als braunes Öl ab. Beim Abkühlen in einer Kältemischung und starkem Reiben erstarrte das Öl zu einer weißlichen Krystallmasse, die abgesaugt und mit eiskaltem Wasser gewaschen wurde. Aus dem Filtrat krystallisierte auf Zusatz von wenig Natriumnitrit und einigen Tropfen Eisessig bei längerem Stehen im Eisschrank noch eine kleine Menge Nitrosoester in schönen, großen, farblosen Tafeln aus, die mit der ersten Portion zusammen im Vakuumexsiccator getrocknet wurden. Die Ausbeute an rohem Nitrosoester betrug 2,6 g entsprechend 50% d. Th. Auf weiteren Zusatz von Natriumnitrit und Eisessig bildete sich kein Nitrosoester mehr, sondern ein eigentümlich riechendes Öl. Vielleicht dürfte α-Oxyisovaleriansäuremethylester entstanden sein aus intermediär gebildetem Diazoester[1]).

Bei einem zweiten Versuch mit der gleichen Menge salzsaurem Methylester wurde der Nitrosoester der Reaktionsflüssigkeit durch Ausäthern entzogen, die ätherische Lösung mehrmals durch trockne Filter filtriert und der Äther im Exsiccator verdunstet. Der zunächst ölige Rückstand erstarrte in einer Kältemischung. Die Ausbeute betrug 3,2 g entsprechend 61% d. Th. Durch Umkrystallisieren des Rohproduktes aus heißem Petrol-

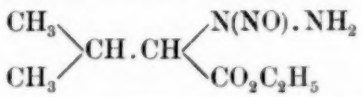
[1]) Vgl. Darapsky, dies. Journ. (2) **96**, 266 (1917).

äther wurden kleine, silberglänzende Blättchen vom Schmp. 35,5° erhalten. Die Lösung des Nitrosoesters in verdünntem Alkohol färbt sich mit Eisenchlorid prachtvoll violett: allgemeine Reaktion auf Nitrosoverbindungen primärer Hydrazine[1]). Beim Aufbewahren zersetzt sich der Nitrosoester leicht.

0,1367 g Subst.: 0,2055 g CO_2, 0,0944 g H_2O. — 0,1147 g Subst.: 23,9 ccm N (20°, 757 mm).

$C_6H_{13}O_3N_3$ (175,16)	Ber.	C 41,12	H 7,48	N 24,00
	Gef.	„ 41,0	„ 7,7	„ 24,2

Nitroso-α-hydrazino-isovaleriansäure-äthylester,



Wurde analog obigem Nitrosomethylester als Öl erhalten. Dieses erstarrte bei starkem Abkühlen in einer Kältemischung und Reiben mit einem Glasstab zu einer grauweißen Krystallmasse, die aber schon bei dem Versuch, sie abzufiltrieren, wieder zerfloß. Das Öl wurde darum mit Äther aufgenommen. Da der Nitrosoester nicht weiter gereinigt werden konnte, wurde das Rohprodukt der Analyse unterworfen.

0,1271 g Subst.: 21,1 ccm N (19°, 758 mm).

$C_7H_{15}O_3N_3$ (189,18)	Ber.	N 22,22	Gef. N 19,4

α-Amino-isovaleriansäure-methylester,

$(CH_3)_2CH.CH(NH_2).CO_2CH_3$

1,75 g Nitroso-α-hydrazinoisovaleriansäuremethylester (10 M. M.) wurden in einem Claisenkölbchen vorsichtig im Ölbad erwärmt. Bei 115—120° begann in der geschmolzenen Substanz eine Gasentwicklung, die sich plötzlich heftig durch die ganze Masse fortsetzte. Ein in diesem Augenblick in das Ansatzrohr des Kölbchens eingeführter glimmender Holzspan flammte lebhaft auf, ein Beweis, daß das entweichende Gas Stickoxydul war. Nach beendigter Gasentwicklung wurde das Produkt unter vermindertem Druck fraktioniert. Der erhaltene α-Aminoisovaleriansäuremethylester ging konstant bei 56° unter 14 mm Druck über; im Kolben verblieb nur ein sehr geringer, brauner Rückstand. Der Aminoester bildet ein farbloses,

[1]) Vgl. J. Thiele, Ann. Chem. **376**, 247 (1910).

leicht flüssiges Öl und zersetzt sich beim Aufbewahren unter Abscheidung eines festen Produktes, das wahrscheinlich Diisopropyldiketopiperazin darstellt. Zur Stickstoffbestimmung wurde daher frisch destillierter Ester verwandt.

0,1805 g Subst.: 16,3 ccm N (24°, 763 mm).

$C_6H_{13}O_2N$ (131,14) Ber. N 10,68 Gef. N 10,4

α-Aminoisovaleriansäuremethylester ähnelt in seinem Verhalten ganz dem bereits von Slimmer[1]) dargestellten Äthylester.

Hydrochlorid. Schied sich aus einer Lösung des frisch destillierten Aminoesters in absolutem Äther beim Einleiten von trocknem Salzsäuregas als weißer, krystallinischer Niederschlag aus und wurde durch Umfällen der methylalkoholischen Lösung mit Äther gereinigt. Schmp. 116,5°.

0,1564 g Subst.: 11,4 ccm N (23°, 761 mm). — 0,2102 g Subst.: 0,1808 g AgCl.

$C_6H_{14}O_2NCl$ (167,61) Ber. N 8,36 Cl 21,16 Gef. N 8,4 Cl 21,3

Pikrat. Wurde aus dem Aminoester und Pikrinsäure in ätherischer Lösung als gelber Niederschlag erhalten und aus heißem Wasser umkrystallisiert. Schmp. 145,5°.

0,0828 g Subst.: 11,2 ccm N (20°, 764 mm).

$C_{12}H_{16}O_9N_4$ (360,23) Ber. N 15,56 Gef. N 15,8

α-Azido-isovaleriansäure-methylester, $(CH_3)_2CH.CHN_3.CO_2CH_3$

3,5 g Nitroso-α-hydrazinoisovaleriansäuremethylester (20 M.M.) wurden mit 35 ccm 10%iger Schwefelsäure übergossen und im Wasserdampfstrom destilliert. Mit den Wasserdämpfen ging ein farbloses Öl über. Nachdem etwa 200 ccm Flüssigkeit überdestilliert waren, wurde der Azidoester dem Destillat durch Ausschütteln mit Äther entzogen. Die ätherische Lösung wurde über Natriumsulfat getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand unter vermindertem Druck fraktioniert. Der Azidoester ging bei 50° und 15 mm als farbloses, ziemlich leicht bewegliches Öl von sehr charakteristischem, angenehmen Geruch über, während im Kolben nur ein ganz geringer, harziger Rückstand hinterblieb. Die Ausbeute an reinem Ester betrug 1,28 g entsprechend 41% d. Th.

0,1651 g Subst.: 38,1 ccm N (23°, 760 mm).

$C_6H_{11}O_2N$ (157,15) Ber. N 26,75 Gef. N 26,6

[1]) Ber. **35**, 401 (1901).

α-Azido-isovaleriansäure,
$(CH_3)_2CH.CHN_3.CO_2H$

0,78 g α-Azidoisovaleriansäuremethylester (5 M. M.) wurden 24 Stunden mit einer Lösung von 0,2 g reinem Ätznatron (5 M. M.) und 0,8 ccm Wasser auf der Maschine geschüttelt. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure schied sich die Azidosäure als Öl ab. Dieses wurde mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung über Natriumsulfat getrocknet und der Äther im Vakuumexsiccator abgedunstet. Dabei blieben 0,5 g eines farblosen Öls zurück. Ausbeute 70%. α-Azidoisovaleriansäure wurde auf anderem Wege bereits von Forster und Müller[1]) dargestellt.

Ammoniumsalz. Hinterblieb beim Eindunsten der Lösung der Azidosäure in konz. Ammoniak als grauweißer, in Wasser spielend löslicher Rückstand, der, auf dem Spatel erhitzt, verglimmt.

Silbersalz. Fiel aus der wäßrigen Lösung des Ammonsalzes mit Silbernitrat als dicker, weißer Niederschlag aus und krystallisiert aus heißem Wasser in schönen Nädelchen. Am Lichte färbt sich das Salz oberflächlich bald dunkel. Auf dem Spatel in die Flamme gebracht, verpufft es sehr lebhaft. Auch diese Verbindung haben Forster und Müller bereits dargestellt.

Zur Silberbestimmung wurde das Salz mit ausgeglühtem Quarzsand in einem Porzellantiegel gemischt und zunächst mit kleiner Flamme vorsichtig erhitzt; dann wurde der Tiegel bis zur Gewichtskonstanz geglüht.

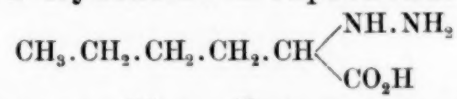
0,1121 g Subst.: 16,4 ccm N (23°, 764 mm). — 0,1027 g Subst.: 0,0442 g Ag.

$C_5H_8O_2N_3Ag$ (249,97) Ber. N 16,81 Ag 43,16 Gef. N 17,0 Ag 43,1

II. α-Hydrazino-n-capronsäure

[Bearbeitet von Curt Kreuter[2])]

α-Hydrazino-n-capronsäure,



Eine Lösung von 39 g α-Brom-n-capronsäure (200 M. M.), die nach der Vorschrift von Auwers und Bernhardi[3]) aus

[1]) Soc. 95, 198 (1909).
[2]) Vgl. Curt Kreuter, Inaug.-Diss., Köln, 1923. Ungedruckt.
[3]) Ber. 24, 2222 (1891).

käuflicher n-Capronsäure dargestellt war, in 40 ccm absolutem Alkohol wurde allmählich mit einer Lösung von 30 g Hydrazinhydrat (600 M. M.) in 60 ccm absolutem Alkohol versetzt und das sich erwärmende Gemisch noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der weiße, krystallinische Niederschlag abgesaugt, mit wenig Alkohol und dann mit viel Wasser gewaschen und das Rohprodukt, das noch etwas Hydrazinbromid enthielt, aus 360 ccm kochendem Wasser umkrystallisiert. Beim Erkalten fiel α-Hydrazino-n-capronsäure in weißen, glänzenden Blättchen aus, die bei 195—197° schmolzen. Durch nochmaliges Umkrystallisieren stieg der Schmelzpunkt auf 199—201°. Die Ausbeute an reiner Säure betrug 11,9 g entsprechend 42 % d. Th. Die Säure ist in Wasser sehr schwer löslich (in kaltem ungefähr 1 : 1000, in siedendem 1 : 30), noch schwerer in Alkohol und Äther, leichter in Benzol. Von verdünnten Säuren und auch von Alkalien wird sie leicht unter Bildung der betreffenden Salze aufgenommen.

0,1625 g Subst : 0,2929 g CO_2, 0,1401 g H_2O. — 0,1744, 0,1686 g Subst.: 29,3 ccm N (17°, 756 mm), 28,7 ccm N (18°, 756 mm).

$C_6H_{14}O_2N_2$ (146,16) Ber. C 49,28 H 9,66 N 19,17
Gef. „ 49,2 „ 9,6 „ 19,3, 19,5

Titration. 0,1462 g Substanz (1 M. M.) wurden in 25 ccm $^1/_{10}$ n-NaOH (2,5 M. M.) unter Rühren gelöst und unter Zusatz von Phenolphthalein mit $^1/_{10}$ n-HCl bis zum Verschwinden der Rotfärbung zurücktitriert.

$^1/_{10}$ n-NaOH Ber. 10 ccm Gef. 10,03 ccm

Hydrochlorid. Hinterblieb beim Eindunsten einer Lösung der Hydrazinosäure in verdünnter Salzsäure i. V. über Schwefelsäure und Kali als hellgelbes Öl, das erst nach mehrwöchigem Stehen zu einer gelblich weißen, amorphen Masse erstarrte. Das Produkt war sehr hygroskopisch und zerfloß an der Luft schon nach kurzer Zeit. Es wurde darum nicht analysiert.

Benzalverbindung. Schied sich aus einer warmen wäßrigen Lösung der Hydrazinosäure beim Schütteln mit Benzaldehyd als weißer, flockiger Niederschlag aus und wurde durch vorsichtiges Umfällen der Lösung in warmem Alkohol mit Wasser als hellgelbes, feines Pulver vom Schmp. 102—103° erhalten.

0,1687, 0,1842 g Subst.: 0,4121, 0,4477 g CO_2, 0,1161, 0,1269 g H_2O. — 0,1643, 0,1795 g Subst.: 17,1 ccm N (17°, 763 mm), 18,8 ccm N (18°, 768 mm).

$C_{13}H_{18}O_2N_2$ (234,23) Ber. C 66,68 H 7,74 N 11,96
Gef. „ 66,6, 66,3 „ 7,7, 7,7 „ 12,1, 12,2

o-Oxybenzalverbindung. Wurde analog der Benzalverbindung aus der Hydrazinosäure und Salicylaldehyd erhalten. Weißes, feines Pulver vom Schmp. 123—124°.

0,1414, 0,1564 g Subst.: 14,0 ccm N (18°, 763 mm), 15,0 ccm N (18°, 765 mm).

$C_{13}H_{18}O_3N_2$ (250,23) Ber. N 11,20 Gef. N 11,4, 11,1

Dibenzoylverbindung. 2,92 g Hydrazinosäure (20 M. M.) wurden in einer Lösung von 6 g Ätznatron (150 M. M.) in 150 ccm Wasser gelöst und mit 7,5 g Benzoylchlorid (50 M. M.) allmählich versetzt. Nach 2-tägigem Stehen unter häufigem Umschütteln wurde die alkalische Lösung mit Salzsäure angesäuert und der weiße, flockige Niederschlag, ein Gemisch der Benzoylverbindung mit viel Benzoesäure, zur Entfernung der letzteren mehrmals mit Äther ausgezogen. Beim Versuch, die Dibenzoylverbindung aus Alkohol, Eisessig oder Benzol umzukrystallisieren, wurden nur Schmieren erhalten. Sie wurde daher durch vorsichtige Zugabe von Wasser zu der alkoholischen Lösung umgefällt und so als weißes Pulver erhalten. Schmp. 157—158°.

0,1696, 0,1774 g Subst.: 11,9 ccm N (18°, 766 mm), 12,3 ccm N (17°, 766 mm).

$C_{20}H_{22}O_4N_2$ (354,2) Ber. N 7,91 Gef. N 8,1, 8,1

Salzsaurer Äthylester. Wurde in der gewöhnlichen Weise durch Kochen der Hydrazinosäure mit äthylalkoholischer Salzsäure und Eindunsten der Lösung im Exsiccator über Kali und Schwefelsäure erhalten. Das Rohprodukt wurde aus viel siedendem absoluten Äther umkrystallisiert. Feine, weiße Krystalle vom Schmp. 75°. In Wasser und Alkohol leicht löslich, in kaltem Äther fast unlöslich, in warmem dagegen ziemlich leicht löslich.

0,1744, 0,1842 g Subst.: 20,2 (16°, 764 mm), 21,3 (16°, 764 mm) ccm N. — 0,1887, 0,2081 g Subst.: 0,1305, 0,1426 g AgCl.

$C_8H_{19}O_2N_2Cl$ (210,67) Ber. N 13,30 Cl 16,86
Gef. „ 13,5, 13,5 „ 17,1, 17,0

Der analog dargestellte salzsaure Methylester bildete eine zähe, weiße Masse, die beim Umrühren mit einem Glasstab Fäden zog, jedoch selbst nach Monaten keine Neigung zur Krystallisation zeigte. Das Produkt war außerordentlich hygroskopisch und zerfloß an der Luft in wenigen Stunden zu einem gelben Öl.

Carbonamid-α-hydrazino-n-capronsäure-äthylester,

$$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH\begin{cases}NH.NH.CO.NH_2\\CO_2C_2H_5\end{cases}$$

Schied sich aus einer konz. wäßrigen Lösung des salzsauren Esters auf Zusatz von cyansaurem Kalium als weißer, flockiger Niederschlag aus und wurde aus der 10-fachen Menge heißen Wassers umkrystallisiert. Weiße, derbe Krystalle, die bei 102—103° schmelzen. In kaltem Wasser schwer löslich, in Alkalien unlöslich, dagegen löslich in Säuren.

0,1892 g Subst.: 31,9 ccm N (16°, 757 mm).

$C_9H_{19}O_3N_3$ (217,23) Ber. N 19,35 Gef. N 19,5

Nitroso-α-hydrazino-n-capronsäure-äthylester,

$$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH\begin{cases}N(NO).NH_2\\CO_2C_2H_5\end{cases}$$

Wurde aus dem salzsauren Äthylester und Natriumnitrit in konz. wäßriger Lösung als Öl erhalten, das auch bei längerem Stehen unter Eiskühlung nicht erstarrte und darum mit Äther aufgenommen wurde. Die ätherische Lösung wurde über Natriumsulfat getrocknet. Beim Abdunsten des Äthers hinterblieb der Nitrosoester als dickes, gelbes Öl, das ähnlich wie Amylacetat roch und auch nach längerem Stehen nicht krystallisierte. Eine alkoholische Lösung der Substanz färbte sich mit Ferrichlorid schön violett.

0,1644 g Subst.: 29,0 ccm N (18°, 764 mm).

$C_8H_{17}O_3N_3$ (203,21) Ber. N 20,67 Gef. N 20,4

α-Amino-n-capronsäure-äthylester,

$$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH(NH_2).CO_2C_2H_5$$

4,1 g Nitrosoester (20 M.M.) wurden in einem Claisenkolben vorsichtig im Ölbad erhitzt. Bei 105—106° entwickelte

sich lebhaft Stickoxydul, das durch die Entflammung eines glimmenden Spanes nachgewiesen wurde. Der entstandene Aminoester wurde i. V. destilliert. Er bildete ein leicht flüssiges, schwach gelbliches Öl von unangenehmem amin- und zugleich esterartigem Geruch. Ausbeute: 2,1 g entsprechend 66% d. Th. Sdp. 91—93° bei 11—12 mm in Übereinstimmung mit den Angaben von E. Fischer[1]), der die gleiche Verbindung bereits auf anderem Wege dargestellt hat.

0,1831, 0,1944 g Subst.: 14,3 (18°, 758 mm), 15,1 (18°, 758 mm) ccm N.

$C_8H_{17}O_2N$ (159,19) Ber. N 8,80 Gef. N 9,0, 8,9

Zur Identifizierung wurde der Ester durch 3-stündiges Kochen mit der 10-fachen Menge Wasser am Rückflußkühler verseift. Nach dem Einengen der Lösung schieden sich leicht gelbstichige Krystalle aus, die nach nochmaligem Umlösen aus heißem Wasser im offenen Capillarrohr unter starkem vorherigen Bräunen bei 273—274°, im zugeschmolzenen Capillarrohr dagegen bei 299—303° schmolzen. Sie erwiesen sich hierdurch als identisch mit der von Kudielka[2]) näher untersuchten α-Amino-n-capronsäure. Endlich wurde auch noch aus der erhaltenen Säure das Kupfersalz[3]) dargestellt, das aus der stark verdünnten wäßrigen Lösung mit Kupfersulfat als hellblauer, fein krystallinischer Niederschlag ausfiel.

0,1497 g Subst.: 0,0366 g CuO.

$C_{12}H_{24}O_4N_2Cu$ (323,84) Ber. Cu 19,63 Gef. Cu 19,5

α-Azido-n-capronsäure-äthylester, $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CHN_3.CO_2C_2H_5$

I. *Aus Nitroso-α-hydrazino-n-capronsäure-äthylester*

6,1 g Nitrosoester (30 M.M.) wurden mit 100 ccm 10%iger Schwefelsäure im Wasserdampfstrom destilliert und der als schwach gelbliches Öl übergehende Azidoester dem Destillat mit Äther entzogen. Sdp. 93—95° unter 13—14 mm Druck. Ausbeute: 1,9 g entsprechend 35% d. Th.

0,2442 g Subst.: 46,2 ccm N (14°, 771 mm).

$C_8H_{15}O_2N_3$ (185,19) Ber. N 22,69 Gef. N 22,5

---

[1]) Ber. **34**, 450 (1901).
[2]) Monatsh. Chem. **29**, 353 (1908).
[3]) Ebenda, S. 354.

II. *Aus α-Brom-n-capronsäure-äthylester und Natrium-azid*

11,15 g Bromester[1]) (50 M.M.) wurden in 40 ccm 96%igem Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 5 g Natriumazid (75 M.M.) in 10 ccm Wasser 36 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten wurden 75 ccm Wasser hinzugefügt und der abgeschiedene Azidoester mit Äther aufgenommen. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung über Natriumsulfat und Abdestillieren des Äthers wurde der hinterbleibende rohe Ester im Vakuum fraktioniert. Die Substanz zeigte den gleichen Siedepunkt, nämlich 93—95° unter 13—14 mm Druck, wie die aus dem Nitrosoester gewonnene Verbindung. Ausbeute: 6,1 g entsprechend 66% d. Th.

0,2225 g Subst.: 43,5 ccm N (17°, 758 mm).

$C_8H_{15}O_2N_3$ (185,19) Ber. N 22,69 Gef. N 22,5.

α-Azido-n-capronsäure,

$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2N_3 \cdot CO_2H$

Der Azidoester wurde analog dem Azidoisovaleriansäuremethylester durch Schütteln mit reiner Kalilauge verseift. Auf Zusatz von Schwefelsäure fiel die freie Azidocapronsäure als Öl aus, das weder nach längerem Stehen im Exsiccator noch beim Abkühlen mit einer Kältemischung erstarrte.

Ammoniumsalz. Blieb beim Eindunsten der bräunlichen Lösung der Azidosäure in konz. Ammoniak über Kali und Schwefelsäure im Exsiccator als nicht erstarrendes Öl zurück.

Silbersalz. Fiel aus der wäßrigen Lösung des Ammonsalzes mit Silbernitrat in dicken, weißen Flocken aus und wurde durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser gereinigt. Weißes Pulver, das sich beim Aufbewahren am Licht grau färbt. Auf dem Spatel erhitzt, verpufft es unter Bildung widerlich-süß riechender Dämpfe.

0,0986 g Subst.: 13,8 ccm N (17°, 764 mm).

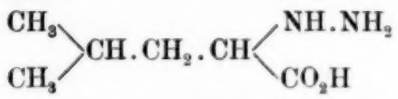
$C_6H_{10}O_2N_3Ag$ (264,02) Ber. N 15,92 Gef. N 16,3.

[1]) Auwers u. Bernhardi, Ber. **24**, 2222 (1891).

III. α-Hydrazino-isocapronsäure

[Bearbeitet von Erwin Engelmann[1])]

α-Hydrazino-isocapronsäure,



Eine Lösung von 19,5 g käuflicher α-Bromisocapronsäure (100 M. M.) in 20 ccm Alkohol wurde in eine solche von 15 g Hydrazinhydrat (300 M. M.) in 30 ccm absolutem Alkohol eingetragen und das Gemisch $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Der ausgefallene weiße, krystallinische Niederschlag wurde nach dem Erkalten abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Das Produkt, ein Gemisch der Hydrazinosäure mit Hydrazinbromid, wurde in 600 ccm kochendem Wasser gelöst. Beim Erkalten fiel α-Hydrazinoisocapronsäure in Blättchen aus, die zuerst bei 220—230° und nach nochmaligem Umlösen bei 228° schmolzen. Ausbeute an reiner Säure: 7,9 g entsprechend 54% d. Th. Die Substanz ist auch in heißem Wasser ziemlich schwer löslich (ein Teil Säure erfordert etwa 70 Teile kochendes Wasser) und unlöslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform. Sowohl von verdünnter Salzsäure als auch von Alkalien wird die Verbindung leicht unter Salzbildung aufgenommen.

0,1506, 0,1614 g Subst.: 0,2721, 0,2916 g CO_2, 0,1309, 0,1407 g H_2O. — 0,2033, 0,1758 g Subst.: 33,6 ccm N (18°, 760 mm), 29,5 ccm N (18°, 759 mm).

$C_6H_{14}O_2N_2$ (146,16)	Ber. C 49,28	H 9,66	N 19,17
	Gef. „ 49,3, 49,2	„ 9,7, 9,7	„ 19,1, 19,2

Titration. Eine abgewogene Menge Hydrazinosäure 0,3595, 0,2486 g wurde mit destilliertem Wasser und Phenolphthalein versetzt und unter Rühren $^1/_{10}$ n-KOH so lange zufließen gelassen, bis die Säure vollkommen gelöst und die Lösung deutlich rot gefärbt war. Der Überschuß an Kalilauge wurde mit $^1/_{10}$ n-HCl zurücktitriert.

Ber.	$^1/_{10}$ n-KOH	24,62 ccm	17,03 ccm
Gef.	„	24,65 „	16,95 „

Hydrochlorid. Die Hydrazinosäure wurde in verdünnter Salzsäure gelöst und die Lösung i. V. über Kali und Schwefel-

[1]) Vgl. Erwin Engelmann, Inaug.-Diss. Köln, 1923. Ungedruckt.

säure eingedunstet. Schmp. 170--177° u. Zers. Das Salz ist spielend löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und unlöslich in Äther.

0,1124 g Subst.: 0,1636 g CO_2, 0,0864 g H_2O. — 0,1385 g Subst.: 18,2 ccm (18°, 760 mm). — 0,1904 g Subst.: 0,1486 g AgCl.

$C_6H_{13}O_2N_2Cl$ (182,63)	Ber.	C 39,44	H 8,28	N 15,34	Cl 19,42
	Gef.	„ 39,7	„ 8,5	„ 15,1	„ 19,3

Eine Lösung der Hydrazinosäure in dem 8-fachen Gewicht 10%iger Salzsäure wurde 5 Stunden am Rückflußkühler gekocht und nach starkem Verdünnen mit Wasser mit Benzaldehyd geschüttelt. Die erhaltene Benzalverbindung war in verdünntem Alkali restlos löslich, ein Zeichen, daß kein Benzaldazin entstanden war. Schmp. 115,5°. Die Hydrazinosäure ist also gegen heiße Salzsäure beständig.

Benzalverbindung. Wurde durch Schütteln einer mit Salzsäure angesäuerten wäßrigen Lösung der Hydrazinosäure mit Benzaldehyd als weißer, flockiger Niederschlag erhalten und durch Umfällen der warmen alkoholischen Lösung mit Wasser gereinigt. Schmp. 115,5°. Bei längerem Aufbewahren zersetzt sich die Substanz.

0,1415, 0,1348 g Subst.: 15,8 ccm N (26°, 759 mm), 14,4 ccm N (22°, 759 mm).

$C_{13}H_{18}O_2N_2$ (234,23)	Ber.	N 11,96	Gef. N 12,3, 12,1

o-Oxybenzalverbindung. Schied sich analog aus der wäßrigen Lösung der Hydrazinosäure mit Salicylaldehyd als weißer, flockiger Niederschlag aus und wurde aus wenig heißem verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Feine, weiße, filzige Nadeln vom Schmp. 139°.

0,1356 g Subst.: 13,6 ccm N (20°, 756 mm).

$C_{13}H_{18}O_3N_2$ (250,23)	Ber.	N 11,19	Gef. N 11,3

Acetonverbindung. Die Hydrazinosäure wurde mit der 10-fachen Menge Aceton 1 Stunde auf dem Wasserbad am Rückflußkühler gekocht, wobei fast völlige Lösung eintrat. Beim Eindunsten der filtrierten Flüssigkeit i. V. über Schwefelsäure hinterblieben gelblich weiße, silberglänzende Krystalle vom Schmp. 99—101°, die ohne weiteres zur Analyse verwandt

wurden. Beim Aufbewahren bräunt sich die Verbindung langsam.

0,1146 g Subst.: 15,0 ccm N (14°, 760 mm).

$C_9H_{18}O_2N_2$ (186,2) Ber. N 15,05 Gef. N 15,3

Diacetylverbindung. Die Hydrazinosäure wurde mit dem doppelten Gewicht Essigsäureanhydrid $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbad erhitzt und aus der gelblichen Lösung das überschüssige Anhydrid i. V. abdestilliert. Der gelbbraune, dickflüssige Rückstand wurde in wenig heißem Alkohol gelöst, die Lösung filtriert und erkalten gelassen. Beim Reiben mit einem Glasstab fiel die Diacetylverbindung in feinen, weißen Krystallen aus. Schmp. 177°.

0,1452 g Subst.: 0,2788 g CO_2, 0,1057 g H_2O. — 0,1130 g Subst.: 11,9 ccm N (14°, 760 mm).

$C_{10}H_{18}O_4N_2$ (230,21). Ber. C 52,15 H 7,88 N 12,16
Gef. „ 52,4 „ 8,1 „ 12,3

Salzsaurer Methylester. Wurde durch Kochen der Hydrazinosäure mit einer Mischung gleicher Volumina absoluter methylalkoholischer Salzsäure und absoluten Methylalkohols und starkes Einengen der erhaltenen Lösung i. V. in kleinen, weißen Krystallen erhalten und aus heißem absolutem Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 99—102°. Löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform, Benzol und unlöslich in Äther.

0,1033 g Subst.: 12,5 ccm N (16°, 761 mm). — 0,1072 g Subst.: 0,0775 g AgCl.

$C_7H_{17}O_2N_2Cl$ (196,65) Ber. N 14,25 Cl 18,03
Gef. „ 14,1 „ 17,9

Carbonamidverbindung des Methylesters. Fiel aus einer konzentrierten wäßrigen Lösung obigen salzsauren Methylesters auf Zusatz von cyansaurem Kalium beim Reiben mit einem Glasstab in weißen Kryställchen aus, die aus wenig heißem Wasser umkrystallisiert wurden. Schmp. 110°.

0,1004 g Subst.: 18,2 ccm N (18°, 760 mm).

$C_8H_{17}O_3N_3$ (203,24) Ber. N 20,68 Gef. N 20,8

Salzsaurer Äthylester. Wurde analog dem salzsauren Methylester dargestellt und aus heißem absolutem Alkohol umkrystallisiert. Löslichkeit wie beim salzsauren Methylester. Schmp. 91—92°.

0,1227 g Subst.: 0,2060 g CO_2, 0,1021 g H_2O. — 0,1606 g Subst.: 18,3 ccm N (17°, 760 mm). — 0,1461 g Subst.: 0,0985 g AgCl.

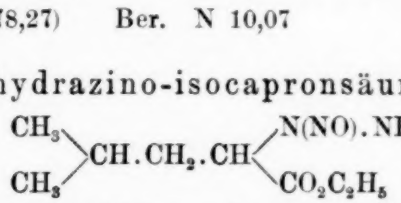
$C_8H_{19}O_2N_2Cl$ (210,67)	Ber.	C 45,60	H 9,03	N 13,30	Cl 16,86
	Gef.	„ 45,8	„ 9,2	„ 13,2	„ 16,7

o-Oxybenzalverbindung des Äthylesters. Schied sich beim Schütteln einer wäßrigen Lösung des salzsauren Äthylesters mit Salicylaldehyd anfangs als gelbliches Öl aus, das erst im Laufe von 3 Wochen fest wurde. Durch Umkrystallisieren aus heißem Alkohol wurden feine, gelbliche Nadeln erhalten vom Schmp. 212°. Löslich in heißem Alkohol und in Benzol, unlöslich in Wasser und Äther.

0,1196 g Subst.: 10,6 ccm N (18°, 760 mm).

$C_{15}H_{22}O_3N_2$ (278,27) Ber. N 10,07 Gef. N 10,2

Nitroso-α-hydrazino-isocapronsäure-äthylester,



Eine Lösung von 10,5 g salzsaurem Äthylester (50 M. M.) in 40 ccm Wasser wurde unter Eiskühlung langsam mit einer solchen von 5,2 g Natriumnitrit (75 M. M.) in wenig Wasser versetzt und die Mischung mit einigen Tropfen Eisessig angesäuert. Der Nitrosoester fiel als dicker, weißer Krystallbrei aus. Ausbeute: 7 g entsprechend 69% d. Th. Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig, wenig löslich in Wasser. Beim Erwärmen mit Wasser wird die Verbindung ölig, beim Abkühlen mit Eis erstarrt sie wieder. Durch Umkrystallisieren aus einer Mischung gleicher Raumteile Alkohol und Wasser wurden feine, lange, seidenglänzende Nadeln erhalten vom Schmp. 25—28°. Die wäßrig alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid violett.

0,1201 g Subst.: 21,7 ccm N (11°, 746 mm).

$C_8H_{17}O_3N_3$ (203,2) Ber. N 20,67 Gef. N 21,0

α-Amino-isocapronsäure-äthylester,

$(CH_3)_2CH.CH_2.CH(NH_2).CO_2C_2H_5$

7,1 g Nitrosoester (35 M. M.) wurden in einem Claisenkolben allmählich im Ölbad gegen 120° bis zur Beendigung der Stickoxydulentwicklung erhitzt und der entstandene Aminoester i. V. abdestilliert. Leicht flüssiges, fast farbloses Öl von

angenehmem Geruch. Ausbeute: 4 g entsprechend 72% d. Th. Sdp. 88° bei 11 mm. E. Fischer[1]) fand für den auf anderem Wege dargestellten Leucinester den Sdp. 83,5° bei 12 mm bzw. 196° bei 761 mm.

α-Azido-isocapronsäure-äthylester, $(CH_3)_2CH.CH_2.CHN_3.CO_2C_2H_5$

7,1 g Nitrosoester (35 M.M.) wurden mit 110 ccm 10%iger Schwefelsäure übergossen und mit Wasserdampf destilliert, wobei der Azidoester mit den Wasserdämpfen als gelbliches Öl überging. Das Destillat wurde mit Äther ausgeschüttelt und die ätherische Lösung über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde das zurückbleibende gelbliche Öl i. V. destilliert. Der Azidoester ging bei 94° und 14 mm konstant als fast farbloses Öl über. Ausbeute: 3,8g entsprechend 58% d. Th.

0,1608 g Subst.: 32,4 ccm N (19°, 755 mm).
$C_8H_{15}O_2N_3$ (185,19) Ber. N 22,69 Gef. N 22,9

α-Azido-isocapronsäure, $(CH_3)_2CH.CH_2.CHN_3.CO_2H$

3,3 g Azidoester (18 M.M.) wurden mit einer Lösung von 1,08 g reinem Ätznatron (27 M.M.) in 4,3 ccm Wasser 1 Stunde bis zur Lösung geschüttelt. Die Flüssigkeit wurde sodann mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und die sich ölig abscheidende Azidosäure mit Äther aufgenommen. α-Azido-isocapronsäure bildet ein fast farbloses, dünnflüssiges Öl, das weder nach längerem Stehen i. V. noch beim Abkühlen mit einer Kältemischung fest wurde.

Ammoniumsalz. Hinterblieb beim Eindunsten einer Lösung der Azidosäure in konz. wäßrigem Ammoniak i. V. über Schwefelsäure in Form weißer Krusten. Zur Reinigung wurde es in wenig warmem absolutem Alkohol gelöst und mit Äther wieder gefällt. In Wasser ist es sehr leicht löslich. Kleine, weiße Krystalle vom Schmp. 92—95°. Das Salz brennt, auf einem Spatel in der Flamme erhitzt, ruhig ab.

Silbersalz. Fiel aus der wäßrigen Lösung des Ammoniumsalzes auf Zugabe von Silbernitrat als dicker, weißer Nieder-

[1]) Ber. 34. 445 (1901).

schlag aus und wurde aus heißem Wasser, in dem es schwer löslich ist, umkrystallisiert. Dicke, weiße Flocken, die, auf dem Spatel erhitzt, verpuffen.

Zur Silberbestimmung wurde eine abgewogene Menge des Salzes mit reinem Quarzsand in einem Porzellantiegel gemischt und zunächst vorsichtig erhitzt. Auch hier trat Verpuffung ein, und waren Verluste nicht zu vermeiden.

0,1606 g Subst.: 23,6 ccm N (16°, 770 mm). — 0,1480 g Subst.: 0,0617 g Ag.

$C_6H_{10}O_2N_3Ag$ (248,02) Ber. N 16,95 Ag 43,50
Gef. „ 17,3 „ 41,7

IV. α-Hydrazino-önanthsäure

[Bearbeitet von Wilhelm Engels[1])]

Nach den Angaben von Schorlemmer und Grimshaw[2]) wurde zunächst aus käuflichem Önanthol vom Sdp. 155° durch Oxydation mittels Chromsäure Önanthsäure dargestellt. Nur benutzten wir an Stelle von Kalium- Natriumbichromat und reinigten die erhaltene rohe Säure nach Entfernung der letzten Spuren Wasser mit Phosphorpentoxyd unmittelbar durch Destillation i. V. 100 g Önanthol lieferten 80 g reine Säure entsprechend 70% d. Th. Die Säure bildet eine fast farblose Flüssigkeit, die in der Hitze unangenehm sauer, in der Kälte talgartig riecht und zähflüssig ist. Eine Probe wurde nochmals bei gewöhnlichem Druck destilliert und zeigte dabei den angegebenen Siedepunkt von 223°. Zur weiteren Identifizierung wurde auch noch das Zinksalz dargestellt, das wie angegeben bei 130° schmolz[3]).

Die Bromierung der Önanthsäure wurde zuerst von Cahours[4]) und später von Hell und Schüle[5]) durch Erhitzen mit Brom im Rohr vorgenommen. Wir stellten α-Bromönanthsäure einfacher nach der allgemeinen Methode von Hell-Volhard-Zelinsky[6]) aus Önanthsäure mittels Brom und Phosphor folgendermaßen dar: 150 g Oenanthsäure und 18 g

[1]) Vgl. Wilhelm Engels, Inaug.-Diss. Köln 1924. Ungedruckt.
[2]) Ann. Chem. **170**, 141 (1873).
[3]) Ebenda, S. 146.
[4]) Ann. Chem. Suppl. **2**, 83 (1862).
[5]) Ber. **18**, 625 (1885).
[6]) Vgl. Auwers u. Bernhardi, Ber. **24**, 2222 (1891).

trockner roter Phosphor wurden in einem Schliffkolben mit Rückflußkühler gemischt und unter Kühlung mit kaltem Wasser langsam die berechnete Menge Brom, 338 g, hinzutropfen gelassen. Nach Zugabe weiterer 90 g Brom stiegen die ersten Bromdämpfe durch den Kühler auf. Das Gemisch wurde nunmehr langsam auf dem Wasserbad auf 80° angewärmt, bis alles überschüssige Brom vertrieben war. Das zurückbleibende α-Bromönanthsäurebromid wurde in einer weiten offenen Schale mit 200 ccm Wasser überschichtet und unter öfterem Umrühren stehen gelassen, wobei es in die freie Bromsäure überging. Diese wurde zunächst mehrmals mit verdünnter Sodalösung, dann mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Bei der Destillation i. V. wurde zuerst eine geringe Menge Vorlauf erhalten, dann ging konstant bei 147° unter 12 mm die gesamte α-Bromönanthsäure fast unzersetzt über. Sie bildet eine farblose Flüssigkeit, die bei gewöhnlichem Druck nur unter Zersetzung destilliert. Die Ausbeute an reiner Säure betrug 185 g entsprechend 77% d. Th.

α-Hydrazino-önanthsäure,

$$CH_3.(CH_2)_4.CH<\begin{matrix}NH.NH_2\\CO_2H\end{matrix}$$

120 g α-Bromönanthsäure wurden in 100 g absolutem Alkohol gelöst und unter guter Eiskühlung und Umschütteln allmählich mit 110 g Hydrazinhydrat (berechnet 115 g) versetzt. Unter starker Erwärmung schied sich ein dicker, fester Krystallbrei aus. Dieser wurde zur Lösung des gebildeten Hydrazinbromids zunächst mit kaltem Wasser durchgerührt; dabei blieben 80 g rohe Hydrazinosäure zurück entsprechend 87% d. Th. Durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser wurden 62 g reine Säure in derben, farblosen Krystallen erhalten entsprechend einer Ausbeute von 67%. Die Substanz wird von Wasser äußerst schwierig benetzt. Aus einer Lösung von 1 g Säure in 60 ccm siedendem Wasser schieden sich beim Erkalten 0,6 g wieder ab. In anderen Lösungsmitteln, Äther, Alkohol, Benzol und Schwefelkohlenstoff, ist sie unlöslich. Schmp. 205—206° u. Zers. Die Säure reduziert schon in der Kälte Fehlingsche Lösung.

0,1870 g Subst.: 0,3600 g CO_2, 0,1674 g H_2O. — 0,2486 g Subst.: 38,0 ccm N (18°, 758 mm).

$C_7H_{16}O_2N_2$ (160,19)	Ber. C 52,46	H 10,07	N 17,49
	Gef. „ 52,5	„ 10,0	„ 17,5

Kupfersalz. Eine Lösung der Hydrazinosäure in der 100-fachen Menge heißen Wassers wurde erkalten gelassen und mit konz. Kupfersulfatlösung versetzt. Nach einiger Zeit fiel das Kupfersalz als flockige, grünliche Masse aus. Es ist in Wasser fast unlöslich, in Säuren leicht löslich. Beim Erhitzen trat bei 100° zunächst Braunfärbung, bei 110° rasche Zersetzung ein.

0,2120 g Subst.: 0,0440 g CuO.

$C_{14}H_{30}O_4N_4Cu$ (381,92) Ber. Cu 16,64 Gef. Cu 16,6

Hydrochlorid. Schied sich beim Eindunsten der Lösung der Hydrazinosäure in konz. Salzsäure i. V. über Kali und Schwefelsäure als farblose Krystallmasse aus. Schmelzpunkt unscharf zwischen 126 und 145°. Leicht löslich in Wasser und absolutem Alkohol, unlöslich in Äther.

0,2634 g Subst. verbrauchten 13,38 ccm $^1/_{10}$ n-$AgNO_3$.

$C_7H_{17}O_2N_2Cl$ (196,66) Ber. Cl 18,03 Gef. Cl 18,0

Benzalverbindung. Fiel bei längerem Schütteln einer verdünnten wäßrigen Lösung der Hydrazinosäure mit Benzaldehyd als flockiger, weißer Niederschlag aus. Das Rohprodukt wurde in viel Wasser von 70° suspendiert und dann Alkohol bis zur Lösung zugefügt; beim Erkalten schied sich eine langfasrige, asbestähnliche Masse aus. Schmp. 109°.

0,1660 g Subst.: 16,25 ccm N (14°, 741 mm).

$C_{14}H_{20}O_2N_2$ (248,25) Ber. N 11,29 Gef. N 11,2

o-Oxybenzalverbindung. Wurde analog aus der Hydrazinosäure und Salicylaldehyd erhalten und ebenso wie die Benzalverbindung umkrystallisiert. Stark lichtbrechende, schwach gelbliche Krystalle vom Schmp. 140°. Leicht löslich in Äther und warmem Benzol, schwerer in Alkohol und unlöslich in Wasser.

0,1852 g Subst.: 17,33 ccm N (18°, 756 mm).

$C_{14}H_{20}O_3N_2$ (264,25) Ber. N 10,60 Gef. N 10,7

Salzsaurer Methylester. Die Hydrazinosäure wurde in der 6-fachen Menge gesättigter methylalkoholischer Salzsäure gelöst und noch kurze Zeit auf dem Wasserbad erhitzt. Der Überschuß an Alkohol und Salzsäure wurde i. V. über Schwefelsäure und Kali entfernt, wobei der salzsaure Methylester in Krystallen zurückblieb. Diese wurden in möglichst

wenig reinem Methylalkohol gelöst und unter starker Kühlung und Reiben mit einem Glasstab absoluter Äther hinzugefügt; das ausgefallene weiße, feine Krystallmehl zeigte den gleichen Schmp. 157°, wie das Rohprodukt.

0,2462 g Subst.: 0,1674 g AgCl.

$C_8H_{19}O_2N_2Cl$ (210,68) Ber. Cl 16,83 Gef. Cl 16,8

o-Oxybenzalverbindung des Methylesters. Fiel beim Schütteln der wäßrigen Lösung des salzsauren Methylesters mit Salicylaldehyd in schwach gelblich gefärbten Flocken aus und krystallisierte aus warmem Alkohol beim Erkalten in kleinen, glänzenden Schuppen. Schmp. 203°.

0,2072 g Subst.: 18,45 ccm N (20°, 758 mm).

$C_{15}H_{22}O_3N_2$ (278,28) Ber. N 10,07 Gef. N 10,1

Salzsaurer Äthylester. Wurde analog dem salzsauren Methylester aus der Hydrazinosäure durch 1-stündiges Kochen mit gesättigter alkoholischer Salzsäure erhalten. Das krystallinische Rohprodukt wurde zur Reinigung in möglichst wenig absolutem Alkohol gelöst und die Lösung mit Äther gefällt. Man erhielt so ein fein krystallinisches, weißes Pulver vom Schmp. 99°.

0,1856 g Subst.: 20,23 ccm N (18°, 758 mm). — 0,3350 g Subst.: verbrauchten 7,6 ccm $^1/_{10}$ n-$AgNO_3$.

$C_9H_{21}O_2N_2Cl$ (224,70) Ber. N 12,47 Cl 16,15
Gef. „ 12,5 „ 16,1

Der freie Äthylester schied sich beim Schütteln obigen Hydrochlorids mit konz. Pottaschelösung als schwach gefärbtes Öl von angenehmem Geruch ab, das bei dem Versuch, es zu destillieren, sich zersetzte.

o-Oxybenzalverbindung des Äthylesters. Fiel beim Schütteln einer wäßrigen Lösung des salzsauren Äthylesters mit Salicylaldehyd in schwach gelblichen Flocken aus, die in Äther, Benzol und warmem Alkohol leicht löslich waren. Schmp. 152°. Zur Analyse wurde das Rohprodukt verwandt.

0,1852 g Subst.: 15,73 ccm N (20°, 758 mm).

$C_{16}H_{24}O_3N_2$ (292,29) Ber. N 9,59 Gef. N 9,6

Carbonamid-α-hydrazino-önanthsäure-äthylester,

$$CH_3.(CH_2)_4.CH\begin{cases}NH.NH.CO.NH_2\\CO_2C_2H_5\end{cases}$$

Schied sich aus der wäßrigen Lösung des salzsauren Äthylesters auf Zusatz von cyansaurem Kalium als feine Krystallmasse ab und bildete, aus heißem Wasser umkrystallisiert, weiße Nädelchen vom Schmp. 94°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Benzol und warmem Wasser, unlöslich in Äther.

0,2108 g Subst.: 34,26 ccm N (20°, 748 mm).

$C_{10}H_{21}O_3N_3$ (231,25) Ber. N 18,14 Gef. N 18,2

Die Carbonamidverbindung gab in wäßriger Lösung mit Benzaldehyd oder Salicylaldehyd keine Kondensationsprodukte. Der Carbonamidrest ist somit wahrscheinlich an das β-Stickstoffatom gebunden.

Hydrochlorid. Die konz. absolut alkoholische Lösung obiger Carbonamidverbindung wird mit trocknem Chlorwasserstoffgas gesättigt. Auf Zusatz von absolutem Äther fiel das Hydrochlorid als feiner Niederschlag aus. Das Salz wurde mehrmals mit absolutem Äther gewaschen und im Exsiccator über Kali getrocknet. Schmp. 125°. Leicht löslich in Alkohol und warmem Benzol, unlöslich in Äther.

0,1972 g Subst.: 0,1066 g AgCl.

$C_{10}H_{22}O_3N_3Cl$ (267,76) Ber. Cl 13,25 Gef. Cl 13,4

Beim Versuch, das Hydrochlorid aus Wasser umzukrystallisieren, wurde ein salzsäurefreies Produkt erhalten, dessen Schmelzpunkt mit dem der Carbonamidverbindung selbst übereinstimmte. Das Salz gibt also schon beim Lösen in Wasser die Salzsäure wieder ab.

Nitroso-α-hydrazino-önanthsäure-äthylester,

$$CH_3.(CH_2)_4.CH\begin{cases}N(NO).NH_2\\CO_2C_2H_5\end{cases}$$

Fiel aus der konz. wäßrigen Lösung des salzsauren Äthylesters auf Zusatz von Natriumnitritlösung unter Eiskühlung als gelblicher Krystallbrei aus, der aber bei Zimmertemperatur wieder ölig wurde. Der Nitrosoester wurde daher mit Äther

aufgenommen. Er bildet ein scharf riechendes, gelbliches Öl, das in Alkohol und Äther löslich, in Wasser unlöslich ist. Mit Eisenchlorid tritt vorübergehende Violettfärbung ein. Die Analyse wurde mit dem Rohprodukt ausgeführt.

0,2500 g Subst.: 40,6 ccm N (15°, 748 mm).

$C_9H_{19}O_3N_3$ (217,23) Ber. N 19,35 Gef. N 18,7

α-Amino-önanthsäure-äthylester,

$CH_3.(CH_2)_4.CH(NH_2).CO_2C_2H_5$

10,85 g Nitrosoester wurden im Ölbad langsam auf 145° erwärmt. Nach Beendigung der Stickoxydulentwicklung wurde der entstandene Aminoester i. V. destilliert. Er ging bei 89° unter 12 mm Druck als vollkommen farbloses Öl über, aus dem sich aber nach mehrtägigem Stehen Krystalle abschieden. Ausbeute: 3,5 g oder 32% d. Th.

0,1622 g Subst: 11,53 ccm N (15°, 768 mm).

$C_9H_{19}O_2N$ (173,21) Ber. N 8,09 Gef. N 8,3

Beim Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff in obigen Aminoester schied sich das Hydrochlorid als Krystallbrei aus, der mit wenig absolutem Äther gewaschen wurde. Da die Krystalle aber an der Luft sofort zerflossen, wurde von einer Analyse abgesehen.

α-Azido-önanthsäure-äthylester,

$CH_3.(CH_2)_4.CHN_3.CO_2C_2H_5$

I. *Aus Nitroso-α-hydrazino-önanthsäure-äthylester*

Der Nitrosoester wurde mit der 10-fachen Menge 10%iger Schwefelsäure im Wasserdampfstrom destilliert. Das übergehende farblose Öl wurde dem Destillat mit Äther entzogen, die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und i. V. fraktioniert. Nach einer geringen Menge Vorlauf destillierte der Azidoester bei 104° und 13 mm als farbloses, angenehm riechendes Öl über.

0,1576 g Subst.: 28,6 ccm N (17°, 755 mm).

$C_9H_{17}O_2N_3$ (199,22) Ber. N 21,10 Gef. N 20,8

II. *Aus α-Brom-önanthsäure-äthylester und Natrium-azid*

6 g α-Bromönanthsäureäthylester vom Sdp. 109° bei 10 mm — Rupe, Ronus und Lotz[1]) fanden 105—110° bei 11 mm —

[1]) Ber. **35**, 4268 (1902).

wurden in 15 ccm 96%igem Alkohol gelöst und mit überschüssiger konz. wäßriger Natriumazidlösung versetzt. Unter Wärmeentwicklung schied sich Natriumbromid ab, das durch Zusatz von Wasser wieder in Lösung gebracht wurde. Nach mehrstündigem Stehen wurde die trübe Flüssigkeit mit Äther ausgeschüttelt und die ätherische Lösung über Natriumsulfat getrocknet. Beim Destillieren i. V. ging der gebildete α-Azidoönanthsäureäthylester bei 95° und 11 mm als farblose, angenehm riechende Flüssigkeit über. Ausbeute: 4 g oder 80% d. Th.

α-Azido-önanthsäure,
$CH_3 \cdot (CH_2)_4 \cdot CHN_3 \cdot CO_2H$

Aus dem Nitrosoester dargestellter Azidoester wurde durch kurzes Schütteln mit einer konz. wäßrigen Lösung von reinem Ätznatron verseift. Die klare Flüssigkeit wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert, wobei α-Azidoönanthsäure als farbloses Öl ausfiel. Dieses wurde weder nach längerem Stehen noch beim Abkühlen in einer Kältemischung fest. Beim Versuch, die Säure im Vakuum zu destillieren, trat starke Zersetzung ein.

Silbersalz. Die Säure wurde in der eben nötigen Menge verdünnten Ammoniaks gelöst, des nach völligem Eindunsten abgeschiedene Ammonsalz mit Wasser aufgenommen und mit Silbernitratlösung versetzt. Dabei fiel das Silbersalz sofort als feiner, weißer Niederschlag aus, der schnell abfiltriert und in einem gegen Lichtzutritt geschützten Exsiccator getrocknet wurde. Am Lichte färbte sich das Salz schnell dunkel.

Zur Identifizierung wurde auch der durch Umsetzung des Bromesters mit Natriumazid bereitete Azidoester in gleicher Weise mit Natronlauge verseift und weiter in das Silbersalz der Azidosäure übergeführt. Von den beiden nachfolgenden Analysen ist die erste mit einem aus dem Nitrosoester, die zweite mit einem aus dem Bromester dargestellten Präparat ausgeführt.

Zur Analyse wurde das Salz im Tiegel geglüht, der Rückstand in Salpetersäure gelöst, von Ungelöstem abfiltriert und im Filtrat das Silber mit verdünnter Salzsäure gefällt.

0,3454, 0,2872 g Subst.: 0,1786, 0,1486 g AgCl.

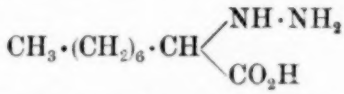
$C_7H_{12}O_2N_3Ag$ (278,00) Ber. Ag 38,81 Gef. Ag 38,9, 38,9.

V. α-Hydrazino-n-nonylsäure

[Bearbeitet von Werner Trinius[1])]

Die erforderliche α-Brom-n-nonylsäure wurde bisher noch nicht näher beschrieben. Blaise[2]) gibt nur kurz an, daß er die Verbindung durch Bromierung von Pelargonsäure oder n-Nonylsäure als Flüssigkeit erhielt. Wir haben die Säure nach dem allgemeinen Verfahren von Hell-Volhard-Zelinsky[3]) folgendermaßen dargestellt: 15,8 g n-Nonylsäure (10 M.M.) und 1,6 g trockner roter Phosphor (ber. 1,03 g) wurden langsam mit 32 g Brom (ber. 29,3 g) versetzt und das überschüssige Brom durch Erwärmen auf dem Wasserbad verjagt. Das gebildete α-Brom-nonylsäurebromid wurde durch Schütteln mit Wasser und verdünnter Sodalösung in die freie α-Bromsäure übergeführt. Sie wurde mit Chlorcalcium getrocknet und direkt auf die Hydrazinosäure verarbeitet. Ausbeute an roher Säure: 16 g oder 68 % d. Th. Sdp.: 160° bei 17 mm.

α-Hydrazino-n-nonylsäure,



100 g rohe α-Bromnonylsäure wurden in 65 ccm Alkohol gelöst und allmählich 65 g Hydrazinhydrat (ber. 42,1 g) hinzugegeben. Die Lösung erwärmte sich stark. Zur vollständigen Umsetzung wurde die Mischung noch 2—3 Stunden am Rückflußkühler gekocht und dann noch heiß in 500 ccm Wasser eingegossen. Dabei fiel die Hydrazinosäure sofort aus. Sie wurde nach mehrstündigem Stehen abgesaugt. Die Ausbeute an Rohsäure betrug 45 g oder 57 % d. Th. α-Hydrazinononylsäure krystallisiert aus heißem Wasser in kleinen, farblosen Krystallen. Sie erfordert ungefähr 1100 Teile kochenden Wassers zur Lösung; beim Erkalten scheidet sich fast die gesamte Menge wieder aus. Sie ist unlöslich in Alkohol, Äther,

---

[1]) Vgl. Werner Trinius, Inaug.-Diss. Köln, 1925. Druckerei der Studentenburse e. V. Köln, 1925.

[2]) Bull. soc. chim. (3) **31**, 491 (1904); vgl. auch Blaise u. Luttringer, Bull. soc. chim. (3) **33**, 650 (1905).

[3]) Vgl. Auwers u. Bernhardi, Ber. **24**, 2209 (1891).

Benzin und Chloroform, dagegen leicht löslich in Benzol. Schmp. 197°. Die Säure reduziert schon in der Kälte Fehlingsche Lösung. Ihrer amphoteren Natur entsprechend wird sie sowohl von Alkalien als auch von Säuren aufgenommen.

0,1000 g Subst.: 0,2101 g CO_2, 0,0965 g H_2O. — 0,1034 g Subst.: 13,2 ccm N (15°, 765 mm).

$C_9H_{20}O_2N_2$	(188,23)	Ber.	C 57,40	H 10,71	N 14,89
		Gef.	„ 57,3	„ 10,8	„ 15,0

Benzalverbindung. Wurde in üblicher Weise durch Schütteln einer Lösung der Hydrazinosäure in salzsäurehaltigem Wasser mit Benzaldehyd als flockige, schwach gelbe Masse erhalten und wurde aus heißem verdünntem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Man erhielt so eine fast weiße, filzige Masse, die bei 117° schmolz. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

0,1207 g Subst.: 0,3070 g CO_2, 0,0938 g H_2O. — 0,1021 g Subst.: 8,8 ccm N (21°, 765 mm).

$C_{16}H_{24}O_2N_2$	(276,29)	Ber.	C 69,52	H 8,76	N 10,14
		Gef.	„ 69,4	„ 8,7	„ 10,1

o-Oxybenzalverbindung. Entstand analog durch Kondensation der Hydrazinosäure mit Salicylaldehyd und wurde aus heißem Benzin umkrystallisiert. Schmp. 137°.

0,1377 g Subst.: 11,5 ccm N (22°, 765 mm).

$C_{16}H_{24}O_3N_2$	(292,29)	Ber.	N 9,59	Gef.	N 9,8

Salzsaurer Methylester. Die Hydrazinosäure wurde mit methylalkoholischer Salzsäure mehrere Stunden auf dem Wasserbad gekocht und die Lösung i. V. bei gewöhnlicher Temperatur über Kali und Schwefelsäure eingedunstet. Das feste Rohprodukt wurde in absolutem Methylalkohol gelöst und aus der filtrierten Lösung der reine salzsaure Methylester mit Äther ausgefällt. Schmp. 166°; indessen ist schon vorher Zersetzung wahrnehmbar.

0,0916 g Subst.: 9,1 ccm N (20°, 758 mm). — 0,0983 g Subst.: 0,0603 g AgCl.

$C_{10}H_{23}O_2N_2Cl$	(238,72)	Ber.	N 11,74	Cl 14,85	Gef.	N 11,5 Cl 15,2

o-Oxybenzalverbindung des Methylesters. Wurde in üblicher Weise durch Schütteln einer wäßrigen Lösung des salzsauren Esters mit Salicylaldehyd dargestellt und aus ver-

dünntem Alkohol umkrystallisiert. Weiße Krystalle vom Schmp. 132°.

0,0816 g Subst.: 6,7 ccm N (21°, 749 mm).

$C_{17}H_{36}O_3N_2$ (306,31) Ber. N 9,15 Gef. N 9,4

Salzsaurer Äthylester. Wurde analog dem salzsauren Methylester durch mehrstündiges Kochen der Hydrazinosäure mit alkoholischer Salzsäure dargestellt. Aus der erhaltenen Lösung fiel beim Abkühlen in einer Kältemischung die Hauptmenge des gebildeten salzsauren Esters sofort aus. Das Rohprodukt wurde aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 72°.

0,1086 g Subst.: 10,4 ccm N (21°, 760 mm). — 0,1253 g Subst.: 0,0720 g AgCl.

$C_{11}H_{25}O_2N_2Cl$ (252,74) Ber. N 11,09 Cl 14,03
Gef. „ 11,2 „ 14,2

Carbonamid-α-hydrazino-n-nonylsäure-äthylester,

$$CH_3.(CH_2)_6.CH\begin{matrix}NH.NH.CO.NH_2\\ CO_2C_2H_5\end{matrix}$$

Fiel aus einer konz. wäßrigen Lösung des salzsauren Äthylesters auf Zusatz von Kaliumcyanat zunächst als Öl aus, das in einer Kältemischung fest wurde. Durch Umkrystallisieren aus viel heißem Wasser — ein Teil erfordert etwa 750 Teile kochendes Wasser — wurden kleine, weiße Nädelchen vom Schmp. 81° erhalten. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform.

0,1054 g Subst.: 0,2139 g CO_2, 0,0949 g H_2O. — 0,0966 g Subst.: 13,7 ccm N (21°, 760 mm).

$C_{12}H_{25}O_3N_3$ (259,29) Ber. C 55,56 H 9,72 N 16,21
Gef. „ 55,4 „ 10,1 „ 16,5

Die Verbindung gab mit Benzaldehyd bzw. Salicylaldehyd keine Kondensationsprodukte.

Nitroso-α-hydrazino-n-nonylsäure-äthylester,

$$CH_3.(CH_2)_6.CH\begin{matrix}N(NO).NH_2\\ CO_2C_2H_5\end{matrix}$$

Schied sich aus einer konz. wäßrigen Lösung des salzsauren Äthylesters auf Zusatz von Natriumnitritlösung unter

starkem Kühlen als schmutzig-weißer Krystallbrei aus, der aber bei Zimmertemperatur sich in ein Öl verwandelte. Der Nitrosoester wurde darum dem Reaktionsgemisch mittels Äther entzogen. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung blieben lange Nadeln zurück, die aber bei gewöhnlicher Temperatur zum Teil wieder zerflossen. Da der Nitrosoester sich nicht reinigen ließ, wurde er in rohem Zustande weiter verarbeitet. Sehr leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer löslich in Wasser. Gibt mit Eisenchlorid starke Violettfärbung.

α-Amino-n-nonylsäure,

$CH_3.(CH_2)_6.CH(NH_2).CO_2H$

12,7 g von obigem Nitrosoester (50 M. M.) wurden im Ölbad vorsichtig erwärmt. Bei 110° setzte plötzlich heftige Entwicklung von Stickoxydul ein. Der entstandene Amino-n-nonylsäure-äthylester ging bei 132° unter 17 mm Druck als schwach gelb gefärbtes Öl über. Ausbeute: 3,8 g oder 38% d. Th.

0,1301 g Subst.: 8 ccm N (20°, 754 mm).

$C_{11}H_{23}O_2N$ (201,19) Ber. N 6,96 Gef. N 7,0

Nach etwa einem Tage schieden sich aus dem öligen Aminoester Krystalle ab, die sich bei längerem Stehen noch erheblich vermehrten. Das so erhaltene Produkt wurde nicht näher untersucht, dürfte aber wahrscheinlich Diheptyldiketopiperazin darstellen.

Frisch bereiteter Aminoester wurde durch Kochen mit Wasser unter Zusatz von Natronlauge bis zur Lösung verseift. Auf vorsichtigen Zusatz von verdünnter Salzsäure fiel Amino-n-nonylsäure aus. Sie ließ sich aus heißem Wasser umkrystallisieren und sublimiert bei ungefähr 256°. In Wasser schwer, in Alkohol und Äther kaum löslich.

0,1174 g Subst.: 8,5 ccm N (20°, 745 mm).

$C_9H_{19}O_2N$ (173,16) Ber. N 8,09 Gef. N 8,3

Kupfersalz. Schied sich aus einer stark verdünnten Lösung der Aminosäure in Ammoniak auf Zusatz von ammoniakalischer Kupfersulfatlösung als feinkrystalliner, hellblauer Niederschlag aus, dessen Farbe beim Trocknen verblaßte. Das lufttrockne Salz enthält 1 Mol. Krystallwasser.

0,3544 g lufttrockne Subst. verloren bei 120° 0,0176 g H_2O.

$C_{18}H_{36}O_4N_2Cu + H_2O$ (425,89) Ber. H_2O 4,23 Gef. H_2O 4,9

0,0974 g wasserfreie Subst. gaben beim Glühen 0,0184 g CuO.

$C_{18}H_{36}O_4N_2Cu$ (407,88) Ber. Cu 15,59 Gef. Cu 15,1

α-Azido-n-nonylsäure,

$CH_3.(CH_2)_6.CHN_3.CO_2H$

Der Nitrosoäthylester wurde mit der 7-fachen Menge 10%iger Schwefelsäure im Wasserdampfstrom destilliert. α-Azido-n-nonylsäure-äthylester ging dabei als fast farbloses Öl über. Sdp.: 140—145° bei 15 mm. Die reine Substanz bildet ein farbloses Öl von unangenehmem Geruch.

0,0989 g Subst.: 15,4 ccm N (19°, 754 mm).

$C_{11}H_{21}O_2N_3$ (227,19) Ber. N 18,50 Gef. N 18,3

Der Azidoester wurde mit reiner starker Natronlauge schwach erwärmt und dabei kräftig geschüttelt. Aus der klaren Lösung fiel beim Ansäuern freie α-Azido-n-nonylsäure als gelbliches Öl aus, das auch in einer Kältemischung nicht erstarrte. Bei einem Versuch, die Substanz i. V. zu destillieren, trat Zersetzung ein.

Silbersalz. Eine Lösung der Azidosäure in verdünntem Ammoniak wurde im Exsiccator zur Trockne gebracht. Dabei blieb das Ammoniumsalz als weiße, krystallinische Masse zurück. Es wurde in Wasser gelöst und Silbernitrat hinzugefügt. Das Silbersalz fiel sofort als weißer Niederschlag aus. Er wurde schnell abgesaugt und vor Licht geschützt im Exsiccator getrocknet.

0,1021 g Subst.: 0,0357 g Ag.

$C_9H_{16}O_2N_3Ag$ (306,03) Ber. Ag 35,25 Gef. Ag 35,4

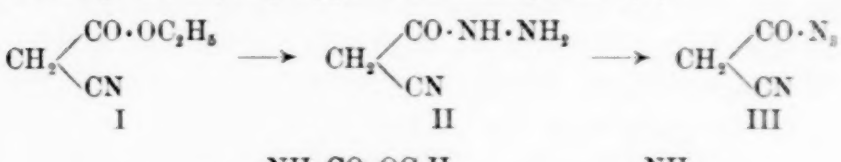
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Köln

Darstellung von α-Aminosäuren aus Alkyl-cyanessigsäuren

Von **August Darapsky**

(Eingegangen am 28. August 1936)

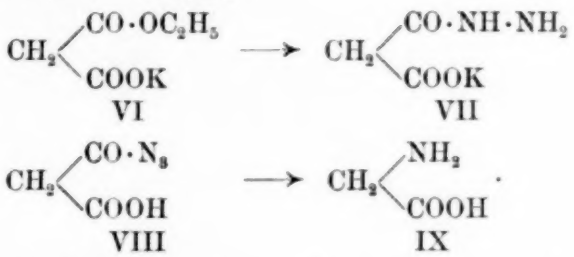
Wie ich in Gemeinschaft mit Hillers[1]) fand, läßt sich Cyanessigsäure nach der Azidreaktion unschwer in Aminoessigsäure überführen. Man geht dabei vom Cyanessigester (I) aus und stellt daraus zunächst Cyanacethydrazid (II) dar. Dieses wird sodann in Cyanacetazid (III) umgewandelt, das beim Kochen mit Alkohol in das zugehörige Urethan (IV) übergeht. Letzteres endlich liefert bei der Hydrolyse unter Austritt von Kohlendioxyd, Alkohol und Ammoniak infolge gleichzeitiger Verseifung der Cyangruppe Aminoessigsäure (V).



Für die Darstellung von Glykokoll selbst kommt dieser Weg freilich nicht in Betracht, da hierfür kürzere und bequemere Verfahren zur Verfügung stehen. Man konnte aber erwarten, daß die Methode für die Gewinnung homologer α-Aminosäuren vielleicht auch praktischen Wert besäße, da die hierzu erforderlichen alkylierten Cyanessigester durch Umsetzung von Alkylhalogeniden mit Natriumcyanessigester leicht zugänglich sind.

[1]) Dies. Journ. (2) **92**, 299 (1915).

Ein damit verwandtes, noch einfacheres Verfahren haben Curtius und Sieber[1]) aufgefunden: Sie gingen von dem durch partielle Verseifung von Malonester leicht und mit guter Ausbeute erhältlichen Esterkaliumsalz (VI) aus; dieses wurde in das Hydrazidkaliumsalz (VII) übergeführt, das bei der Behandlung mit Salzsäure und Natriumnitrit Malonazidsäure (VIII) lieferte, welch' letztere endlich beim Stehen und Erwärmen der salzsauren Reaktionslösung unmittelbar in das Hydrochlorid des Glykokolls (IX) überging.

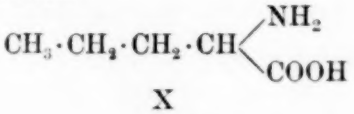


VI VII

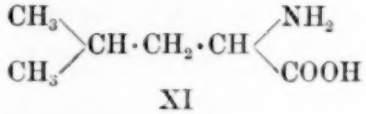
VIII IX

Aus alkylierten Malonsäuren lassen sich so, wie Curtius[2]) mit seinen Schülern an zahlreichen Beispielen gezeigt hat, leicht die verschiedensten α-Aminosäuren darstellen.

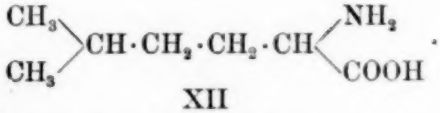
Um die allgemeine Anwendbarkeit der Gewinnung von α-Aminosäuren aus alkylierten Cyanessigsäuren zu prüfen, habe ich zunächst Herrn Decker veranlaßt, n-Propyl-cyanessigester mittels der Azidreaktion in α-Amino-n-valeriansäure (X) überzuführen. Fräulein Steuernagel hat dann im hiesigen Institut in analoger Weise aus Isobutyl-cyanessigester α-Amino-isobutylessigsäure (racemisches Leucin)(XI) und Herr Schiedrum aus Isoamyl-cyanessigester α-Amino-isoamylessigsäure (XII) dargestellt.



X



XI

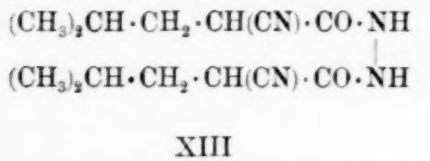


XII

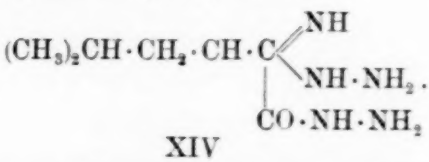
Während das Hydrazid der Isoamyl-cyanessigsäure gleich dem Cyanacethydrazid[3]) selbst eine gut krystallisierende Ver-

[1]) Ber. 54, 1430 (1921); 55, 1543 (1922).
[2]) Dies. Journ. (2) 125, 211 (1930).
[3]) v. Rothenburg, Ber. 27, 687 (1894).

bindung darstellt, konnten die Hydrazide der n-Propyl- und Isobutyl-cyanessigsäure nur in flüssiger, nicht reiner Form erhalten werden, gaben aber mit aromatischen Aldehyden bzw. Aceton feste, wohl charakterisierte Kondensationsprodukte. Besonders bemerkenswert ist das Verhalten von Isobutyl-cyanessigester gegen Hydrazin: Das primäre Hydrazid entsteht nur beim Arbeiten mit Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung und in der Kälte, in der Wärme wird statt dessen das sekundäre Hydrazid (XIII) erhalten, während endlich die unmittelbare Einwirkung von wasserfreiem Hydrazin auf den Ester unter gleichzeitiger Anlagerung von 1 Mol. Hydrazin an die Cyangruppe ein Hydrazidin-hydrazid (XIV) liefert.



XIII



XIV

Die Azide der genannten drei alkylierten Cyanessigsäuren sind ölige, nicht krystallisierende Körper, auch die zugehörigen Urethane konnten nur in Form dunkler Syrupe erhalten werden. Die durch Hydrolyse der drei Urethane gewonnenen Aminosäuren dagegen sind gut krystallisierende Substanzen und erwiesen sich als solche und durch ihre Derivate als identisch mit den bereits bekannten, auf anderen Wegen dargestellten Verbindungen.

Beschreibung der Versuche

I. α-Amino-n-valeriansäure aus n-Propyl-cyanessigester

[Bearbeitet von Heinrich Decker[1])]

n-Propyl-cyanessigsäure-äthylester, $CH_3.CH_2.CH_2.CH(CN).CO_2C_2H_5$

Diese Verbindung wurde nach der Vorschrift von E. Fischer und Brieger[2]) aus n-Propylbromid und Cyanessigester in Gegenwart von Natriumalkoholat dargestellt. Wir haben aber das Rohprodukt nur durch sorgfältige fraktionierte Destillation

[1]) Vgl. Heinrich Decker, Inaug.-Diss. Köln 1921. Ungedruckt.
[2]) Ber. 48, 1520 (1915).

i. V. gereinigt; an dem dabei benutzten Fraktionskolben war seitlich ein Hempelscher Aufsatz angeschmolzen.

113 g Cyanessigsäureäthylester (1000 M. M.), eine Lösung von 24 g Natrium (1050 M. M.) in 300 g absolutem Alkohol und 130 g n-Propylbromid (1050 M. M.) lieferten so 106 g einmal destilliertes Produkt vom Sdp. 105—110° bei 14—15 mm. Bei erneuter Destillation ging die Hauptmenge zwischen 108—110° unter 14—15 mm über. Ausbeute: 65 g entsprechend 45% d. Th. Die Analyse ergab gut stimmende Werte:

0,137 g Subst.: 0,310 g CO_2, 0,106 g H_2O. — 0,125 g Subst.: 9,9 ccm N (18°, 765 mm).

$C_8H_{13}O_2N$ (155)	Ber.	C 61,93	H 8,38	N 9,03
	Gef.	„ 61,7	„ 8,6	„ 9,2

n-Propyl-cyanacet-hydrazid,

$CH_3.CH_2.CH_2.CH(CN).CO.NH.NH_2$

15,5 g n-Propyl-cyanessigester (100 M. M.) wurden unter Kühlung mit kaltem Wasser und unter öfterem Umschütteln allmählich mit 6 g Hydrazinhydrat (120 M. M.) vermischt. Der abgespaltene Alkohol und das überschüssige Hydrazinhydrat wurden darauf im Vakuumexsiccator möglichst entfernt. Es blieb eine schwach gelbliche, sirupöse Flüssigkeit zurück, die sich bei längerem Stehen im Exsiccator rot färbte. Das Produkt war auch in einer Kältemischung nicht zum Erstarren zu bringen.

Acetonverbindung. Obiger das Hydrazid enthaltender Sirup wurde mit überschüssigem Aceton versetzt, wobei sofort intensiver Geruch nach Dimethylketazin und starke Erwärmung sowie allmählich dunkle Rotfärbung eintraten. Nach dem Abdunsten des überschüssigen Acetons i. V. wurde das zurückbleibende rote Öl mit Wasser versetzt. Nach längerem Reiben mit einem Glasstab schied sich die Acetonverbindung als weiße, amorphe Masse ab, die, einige Male mit Wasser und mit Äther ausgewaschen, rein war. Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol und Aceton, dagegen schwer in Äther. Schmp. 98—100°.

0,1046 g Subst.: 0,2284 g CO_2, 0,079 g H_2O. — 0,118 g Subst.: 24,1 ccm N (21°, 764 mm).

$C_9H_{15}ON_3$ (181)	Ber.	C 59,66	H 8,28	N 23,20
	Gef.	„ 59,2	„ 8,4	„ 23,8

n-Propyl-cyanacet-azid, $CH_3.CH_2.CH_2.CH(CN).CO.N_3$

Das nach Obigem aus 15,5 g Ester und 6 g Hydrazinhydrat erhaltene Reaktionsprodukt wurde in Wasser gelöst, der ausgeschiedene unveränderte Ester im Scheidetrichter von der wäßrigen Lösung getrennt und die Flüssigkeit noch einmal ausgeäthert. Die Lösung wurde darauf mit einem großen Überschuß an Salzsäure versetzt, mit 50 ccm Äther überschichtet und unter starker Kühlung langsam eine Lösung von 10,5 g Natriumnitrit (150 M. M.) eingetragen. Der Überschuß an Salzsäure ist nötig, um die Bildung von sekundärem Hydrazid zu vermeiden[1]). Unter lebhafter Gasentwicklung färbte sich der Äther schwach rötlich. Die wäßrige Lösung wurde noch 2-mal mit frischem Äther ausgeschüttelt und die vereinigten ätherischen Auszüge nach dem Trocknen mit Natriumsulfat im Vakuumexsiccator eingedunstet. Das Azid blieb als gelbrotes, stechend riechendes Öl zurück, das in der Flamme schwach verpuffte und im Wasser, Alkohol und Äther leicht löslich war. Eine Probe wurde mit Natronlauge erwärmt und nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure die Stickstoffwasserstoffsäure abdestilliert; das Destillat gab mit Silbernitrat explosives Silberazid.

n-Propyl-cyanmethyl-carbaminsäureäthylester, $CH_3.CH_2.CH_2.CH(CN).NH.CO_2C_2H_5$

Die getrocknete ätherische Lösung des Azids (aus 15,5 g Ester) wurde am Rückflußkühler mit 100 ccm absolutem Alkohol auf dem Wasserbad erhitzt und die Kühlung so geregelt, daß der Äther allmählich verdampfte. Nach 1-stündigem Kochen war die Stickstoffentwicklung beendet. Die Hauptmenge des Alkohols wurde abdestilliert und der Rest im Vakuumexsiccator entfernt. Das so erhaltene Urethan bildete ein braunrotes Öl, das auch nach längerem Stehen im Exsiccator nicht fest wurde. Das Öl war leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. Es wurde nicht analysiert, sondern sofort auf α-Amino-n-valeriansäure weiterverarbeitet.

---

[1]) Vgl. Curtius, dies. Journ. [2] **94**, 276 (1916).

α-Amino-n-valeriansäure,
$CH_3.CH_2.CH_2.CH(NH_2).CO_2H$

Das Urethan wurde mit der 10-fachen Menge konzentrierter Salzsäure bis zur Beendigung der Kohlendioxydentwicklung 15 Stunden gekocht. Die erkaltete und filtrierte Lösung wurde auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft und der Rückstand durch längeres Stehen i. V. über Kali von den letzten Spuren Wasser und Salzsäure befreit. Beim Aufnehmen mit absolutem Alkohol löste sich die salzsaure Aminosäure auf. Das ungelöst bleibende Ammonchlorid wurde abfiltriert und der Alkohol abdestilliert. Der Rückstand wurde in Wasser gelöst, durch Kochen mit frisch gefälltem Silberoxyd die Salzsäure entfernt und das gelöste Silber mit Schwefelwasserstoff gefällt. In das heiße Filtrat wurde nach dem Wegkochen des Schwefelwasserstoffs so lange frisch gefälltes Kupferhydroxyd eingetragen, bis sich nichts mehr löste. Die dunkelblaue Lösung wurde eingedampft und das sich dabei abscheidende Kupfersalz mit Schwefelwasserstoff in Gegenwart von etwas verdünnter Essigsäure zerlegt, weil sonst das Kupfersulfid zum Teil kolloidal gelöst bleibt. Beim Eindampfen des Filtrats fiel die Aminosäure als weiße Krystallmasse aus. Durch Umlösen aus 92%igem Alkohol wurden durchscheinende weiße, atlasglänzende Blättchen von bitterlich süßem Geschmack erhalten. Die Ausbeute betrug 3,6 g oder 31% d. Th., berechnet auf den angewandten Ester.

0,127 g Subst.: 0,2382 g CO_2, 0,1082 g H_2O. — 0,1018 g Subst.: 10,9 ccm N (21°, 756 mm).

$C_5H_{11}O_2N$ (117)	Ber. C 51,28	H 9,40	N 11,96
	Gef. „ 51,1	„ 9,6	„ 12,1

α-Amino-n-valeriansäure wurde auf anderen Wegen zuerst von A. Lipp[1]) und von Juslin[2]) sowie später von Slimmer[3]) und von Curtius und Lehmann[4]) dargestellt. Die von uns erhaltene Säure zeigte die bekannten Eigenschaften und schmolz in Übereinstimmung mit den Angaben von Slimmer im geschlossenen Röhrchen bei 285° (unkorr.) bzw. 291° (korr.) u. Zers.

[1]) Ann. Chem. **211**, 259 (1882).
[2]) Bull. Soc. chim. France [2] **37**, 4 (1882).
[3]) Ber. **35**, 404 (1902).
[4]) Dies Journ. (2) **125**, 230 (1930).

Hydrochlorid. Eine Lösung der Aminosäure in verdünnter Salzsäure wurde zur Trockne eingedampft. Das noch etwas gelblich gefärbte Salz wurde beim Waschen mit Äther weiß. Es zeigte die von A. Lipp angegebenen Eigenschaften.

0,137 g Subst.: 0,1274 g AgCl.

$C_5H_{12}O_2NCl$ (153,5) Ber. Cl 23,13 Gef. Cl 23,0

Kupfersalz. Wurde durch Kochen einer Lösung der Aminosäure in der 1000-fachen Menge Wasser mit überschüssigem frisch gefälltem Kupferhydroxyd und Einengen des Filtrats auf dem Wasserbad dargestellt. Das abgeschiedene blaßblaue Salz war nach mehrmaligem Waschen mit Wasser rein und besaß die angegebenen Eigenschaften[1]).

0,1206 g Subst.: 10,5 ccm N (25°, 763 mm). — 0,155 g Subst.: 0,042 g CuO.

$C_{10}H_{20}O_4N_2Cu$ (295,5) Ber. N 9,48 Cu 21,49 Gef. N 9,7 Cu 21,6

Benzoylverbindung. Diese wurde nach den Angaben von Slimmer[2]) durch Schütteln der Aminosäure in wäßriger Lösung mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Natriumbicarbonat dargestellt und zeigte nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser den angegebenen Schmelzpunkt 152° und die übrigen Eigenschaften. Nur fanden wir, daß die Substanz in Äther so gut wie unlöslich ist.

0,164 g Subst.: 9,4 ccm N (21,5°, 762 mm).

$C_{12}H_{15}O_3N$ (221) Ber. N 6,33 Gef. N 6,5

Benzolsulfoverbindung. Entsprechend der Vorschrift von E. Fischer[3]) für die Darstellung von Benzolsulfo-leucin wurde α-Amino-n-valeriansäure in alkalischer Lösung mit überschüssigem Benzolsulfochlorid längere Zeit geschüttelt. Beim Ansäuern mit Salzsäure fiel die Benzolsulfoverbindung aus. Durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser wurden feine, weiße Nädelchen erhalten. Schmp. 148—150° (unkorr.) bzw. 150—152° (korr.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, ziemlich schwer in heißem Wasser.

0,1688 g Subst.: 8,1 ccm N (17°, 764 mm).

$C_{11}H_{15}O_4NS$ (257) Ber. N 5,32 Gef. O 5,6

---

[1]) A. Lipp, Ann. Chem. **211**, 359 (1882); Baum, Ber. **19**, 508 (1886).
[2]) Ber. **35**, 404 (1902).
[3]) Ber. **33**, 2380 (1900).

II. α-Amino-isobutyl-essigsäure (Leucin) aus Isobutyl-cyanessigester

[Bearbeitet von Elisabeth Steuernagel[1])]

Isobutyl-cyanessigsäure-äthylester, $(CH_3)_2CH.CH_2.CH(CN).CO_2C_2H_5$

Dieser Ester wurde zuerst von Henry[2]) aus Isobutyljodid und Natriumcyanessigester dargestellt. Wir benutzten dazu Isobutylbromid und verfuhren mit einigen kleinen Abänderungen nach den Angaben von E. Fischer und Flatau[3]) für Isopropylcyanessigester. Inzwischen wurde der Ester in gleicher Weise auch von Curtius und Benckiser[4]) gewonnen.

Eine Lösung von 18,8 g Natrium und 225 g Alkohol wurden mit 88 g Cyanessigsäureäthylester versetzt und unter Erhitzen auf dem Wasserbad 106,5 g Isobutylbromid im Laufe von 14 Stunden tropfenweise hinzugefügt. Nach weiterem 1-stündigem Erhitzen war die Reaktion beendet. Der gebildete Isobutylcyanessigester wurde in der üblichen Weise abgeschieden und durch sorgfältige fraktionierte Destillation i. V. gereinigt. Der verwandte Claisen-Kolben enthielt einen längeren Hals, der mit Glaskugeln gefüllt war. Es wurden 3 Fraktionen besonders aufgefangen und jede derselben analysiert.

1. Fraktion: 99—110° bei 12 mm. — 0,1048 g Subst.: 0,210 g CO_2, 0,064 g H_2O.

2. Fraktion: 110—115° bei 12 mm. — 0,1154 g Subst.: 0,267 g CO_2, 0,0855 g H_2O.

3. Fraktion: 115—120° bei 12 mm. — 0,160 g Subt.: 0,385 g CO_2, 0,135 g H_2O.

		$C_9H_{15}O_2N$ (168)								
Ber.	C	63,9			H	8,88				
Gef.	„	1. 65,6	2. 63,1	3. 65,6	„	1. 6,8	2. 8,3	3. 9,4		

Die 2. Fraktion kam in ihrer Zusammensetzung dem Isobutylcyanessigester am nächsten. Sie wurde nochmals destilliert. Der reine Ester ging bei 111—115° unter 12 mm Druck über. Ausbeute: 45 g entsprechend 34 % d. Th.

---

[1]) Vgl. Elisabeth Steuernagel, Inaug.-Diss. Köln, 1921. Ungedruckt.

[2]) Jahresbericht f. Chem. **1889**, 638.

[3]) Ber. **42**, 2983 (1909).

[4]) Dies. Journ. (2) **125**, 236 (1930).

0,1885 g Subst.: 0,440 g CO_2, 0,146 g H_2O. — 0,2 g Subst.: 14,8 ccm N (17°, 764 mm).

$C_9H_{15}O_2N$ (169)	Ber.	C 63,90	H 8,88	N 8,28
	Gef.	„ 63,7	„ 8,7	„ 8,6

[Di-isobutyl-cyanacet]-hydrazid,

$(CH_3)_2CH.CH_2.CH(CN).CO.NH.NH.CO.CH(CN).CH_2.CH(CH_3)_2$

Eine Lösung von 5,07 g Isobutylcyanessigester (30 M. M.) in 15 g absolutem Alkohol wurde mit 1,8 g Hydrazinhydrat (36 M. M.) versetzt und am Rückflußkühler gekocht. Es trat Rotfärbung und Geruch nach Ammoniak auf. Nach dem Abdampfen des Alkohols auf dem Wasserbad wurde der Rückstand mit Wasser versetzt. Es schieden sich weiße Blättchen ab, die zur Reinigung in wenig Alkohol gelöst und mit Wasser wieder gefällt wurden. Die Substanz ist in Alkohol und Äther löslich, in Wasser und Salzsäure unlöslich. Schmp.: 198°. Ausbeute: 0,95 g entsprechend 34% d. Th.

0,1 g Subst.: 0,2209 g CO_2, 0,0698 g H_2O. — 0,1 g Subst.: 17,5 ccm N (23°, 756 mm).

$C_{14}H_{22}O_2N_4$ (278)	Ber.	C 60,42	H 7,92	N 20,16
	Gef.	„ 60,3	„ 7,8	„ 20,3

Die wäßrig-alkoholische Lösung gab beim Schütteln mit Benzaldehyd kein Kondensationsprodukt.

Monohydrazidin-hydrazid,

$(CH_3)_2CH.CH_2.C(:NH).NH.NH_2$

$CO.NH.NH_2$

Zu 1,15 g wasserfreiem Hydrazin (36 M. M.) wurden unter Eiskühlung 5,07 g Isobutylcyanessigester (30 M. M.) gegeben und das Gemisch in einem geschlossenen Kölbchen noch 2 Stunden in der Kälte stehen gelassen. Es schied sich ein weißes Pulver ab, das abgenutscht, in warmem Alkohol gelöst und mit Äther wieder gefällt wurde. Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol und unlöslich in Äther. Schmp.: 101°. Ausbeute: 1,1 g oder 59% d. Th.

0,1 g Subst.: 0,164 g CO_2, 0,0803 g H_2O. — 0,1 g Subst.: 32,4 ccm N (17°, 766 mm).

$C_7H_{17}ON_5$ (187)	Ber.	C 44,92	H 9,09	N 37,43
	Gef.	„ 44,7	„ 9,0	„ 37,7

Die wäßrige Lösung obigen Monohydrazidins gab, wie zu erwarten, mit Benzaldehyd ein Kondensationsprodukt, das aber nicht näher untersucht wurde.

Isobutyl-cyanacet-hydrazid,
$(CH_3)_2CH.CH_2.CH(CN).CO.NH.NH_2$

Eine Lösung von 5,07 g Isobutylcyanessigester (30 M. M.) in 20 g absolutem Alkohol wurde mit 1,8 g frisch destilliertem Hydrazinhydrat (36 M. M.) versetzt und die Mischung in einer verschlossenen Flasche einen Tag stehen gelassen. Dann wurde der Alkohol und das unveränderte Hydrazinhydrat im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure entfernt. Isobutylcyanacethydrazid blieb als dickes, schwach gelbliches Öl zurück. Alle Versuche, dieses durch längeres Stehen i. V., starkes Abkühlen oder Reiben zum Erstarren zu bringen, waren erfolglos. Dagegen lieferte das ölige Hydrazid mit Aceton, Benzaldehyd und Salicylaldehyd feste, gut krystallisierende Kondensationsprodukte.

Acetonverbindung. Das ölige Hydrazid (aus 5,07 g Isobutylcyanessigester) wurde mit überschüssigem Aceton versetzt und die Lösung im Vakuumexsiccator eingedunstet. Beim Rühren trat völliges Erstarren der Masse ein. Sie wurde gepulvert und einige Male mit Wasser und darauf mit wenig Äther gewaschen. Die Acetonverbindung ist unlöslich in Wasser und schwer löslich in Äther. Schmp. 81—82°. Ausbeute: 4,2 g oder 71%.

0,1 g Subst.: 0,2265 g CO_2, 0,0773 g H_2O. — 0,1 g Subst.: 18,9 ccm N (15°, 754 mm).

$C_{10}H_{17}ON_3$ (195)	Ber.	C 61,54	H 8,72	N 21,54
	Gef.	„ 61,8	„ 8,7	„ 21,8

Benzalverbindung. Schied sich aus einer mit Salzsäure angesäuerten Lösung des öligen Hydrazids (aus 5,07 g Isobutylcyanessigester) in etwa der 8-fachen Menge Wasser beim Schütteln mit Benzaldehyd in weißen Flocken aus. Das Rohprodukt wurde aus heißem Alkohol umkrystallisiert; beigemengtes Benzaldazin bleibt dabei in der Mutterlauge. Die Benzalverbindung schmilzt bei 95°. Ausbeute: 5,8 g entsprechend 79%.

0,1 g Subst.: 0,2533 g CO_2, 0,0617 g H_2O. — 0,1 g Subst.: 14,9 ccm N (15°, 764 mm).

$C_{14}H_{17}ON_3$ (243)	Ber.	C 69,13	H 6,99	N 17,28
	Gef.	„ 69,1	„ 6,9	„ 17,5

o-Oxybenzalverbindung. Wurde analog obiger Benzalverbindung aus dem rohen Hydrazid und Salicylaldehyd dargestellt. Beim Aufnehmen des Rohprodukts mit kaltem Alkohol blieb etwas o-Oxybenzaldazin vom Schmp. 213—214° ungelöst. Aus der alkoholischen Lösung fiel auf Zusatz von Wasser die o-Oxybenzalverbindung aus. Sie wurde nochmals aus alkoholischer Lösung mit Wasser umgefällt. Schwach gelbes Pulver vom Schmp. 115°.

0,1 g Subst.: 0,2372 g CO_2, 0,057 g H_2O. — 0,1 g Subst.: 14,1 ccm N (16°, 766 mm).

$C_{14}H_{17}O_2N_3$ (259)	Ber.	C 64,87	H 6,56	N 16,22
	Gef.	„ 64,7	„ 6,4	„ 16,5

Isobutyl-cyanacet-azid,
$(CH_3)_2CH.CH_2.CH(CN).CO.N_3$

Diese Verbindung wurde ganz analog dem n-Propylcyanessigsäureazid aus dem rohen Hydrazid dargestellt. Um die Bildung von sekundärem Hydrazid zu vermeiden, war auch hier ein großer Überschuß von Salzsäure erforderlich. Isobutylcyanessigsäureazid bildet ein schwach gelbliches Öl von stechendem Geruch. Es löst sich leicht in Wasser und Äther. In der Flamme erhitzt, explodiert es.

Isobutyl-cyanacet-anilid,
$(CH_3)_2CH.CH_2.CH(CN).CO.NH.C_6H_5$

Eine ätherische Lösung des Azids wurde mit überschüssigem Anilin versetzt. Nach kurzem Stehen schied sich das Anilid als fester Niederschlag aus. Die Flüssigkeit zeigte starken Geruch nach Stickstoffwasserstoff. Durch Umkrystallisieren aus heißem Alkohol wurden prächtig glänzende, weiße Blättchen erhalten, die bei 192° schmolzen.

0,1 g Subst.: 0,2659 g CO_2, 0,0651 g H_2O. — 0,1 g Subst.: 11,3 ccm N (15°, 758 mm).

$C_{13}H_{16}ON_2$ (216)	Ber.	C 72,22	H 7,41	N 12,96
	Gef.	„ 72,5	„ 7,3	„ 13,1

Isobutyl-cyanmethyl-carbaminsäureäthylester, $(CH_3)_2CH.CH_2.CH(CN).NH.CO_2C_2H_5$

Isobutylcyanessigsäureazid (aus 15,21 g Isobutylcyanessigester) wurde in 50 ccm absolutem Alkohol gelöst und am Rückflußkühler auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Nach Aufhören der Stickstoffentwicklung wurde die hellbraune Lösung völlig eingedunstet. Das erhaltene dicke Öl erstarrte auch nach längerem Stehen nicht. Die Ausbeute, bezogen auf den angewandten Ester, betrug 9 g entsprechend 54% d. Th.

α-Amino-isocapronsäure (racemisches Leucin), $(CH_3)_2CH.CH_2.CH(NH_2).CO_2H$

9 g des obigen rohen Urethans wurden mit 125 ccm konz. Salzsäure am Rückflußkühler gekocht. Nach 15-stündigem Kochen war die Kohlendioxydentwicklung so gut wie beendet und das Öl fast ganz in Lösung gegangen. Spuren ungelöster Substanz wurden abfiltriert und die salzsaure Lösung i. V. zur Trockne eingedampft. Aus dem erhaltenen Gemisch von salzsaurem Leucin und Ammoniumchlorid wurde die freie Aminosäure nach den Angaben von E. Fischer[1]) gewonnen. Aus heißem Wasser schied sich die Aminosäure in großen Blättchen von lebhaftem Lichtreflex ab. Sie zeigte die bekannten Eigenschaften. Sie schmolz im geschlossenen Röhrchen bei 293°. Die Ausbeute betrug 3,5 g oder 51% d. Th.

0,1 g Subst.: 0,201 g CO_2, 0,8893 g H_2O. — 0,1 g Subst.: 9,4 ccm N (15°, 758 mm).

$C_6H_{13}O_2N$ (131)	Ber.	C 54,96	H 9,92	N 10,69
	Gef.	„ 54,8	„ 9,9	„ 10,9

Kupfersalz. Wurde nach den Angaben von Hüfner[2]) durch Kochen einer wäßrigen Lösung der Aminosäure mit überschüssigem frisch bereiteten Kupferhydroxyd dargestellt und schied sich beim Einengen der Lösung in hellblauen Blättchen ab. Zur Analyse wurde das Salz i. V. bei 100° getrocknet.

0,1 g Subst.: 7,5 ccm N (15°, 764 mm). — 0,2 g Subst: 0,0495 g CuO.

$C_{12}H_{24}O_4N_2Cu$ (323,57)	Ber.	N 8,65	Cu 19,64
	Gef.	„ 8,8	„ 19,8

[1]) Ber. **33**, 2373 (1900).
[2]) Dies. Journ. (2) **1**, 12 (1870).

Benzolsulfoverbindung. Diese Verbindung wurde nach der Vorschrift von E. Fischer[1]) durch Schütteln der Aminosäure in alkalischer Lösung mit einem großen Überschuß von Benzolsulfochlorid dargestellt. Das Rohprodukt wurde aus siedendem Benzol unter Zusatz von Petroläther umkrystallisiert. Die Substanz zeigte die angeführten Eigenschaften. Schmp. 143° (unkorr.)

0,1 g Subst.: 4,3 ccm N (16°, 768 mm).

$C_{12}H_{17}O_4NS$ (271) Ber. N 5,17 Gef. N 5,0

III. α-Amino-isoamyl-essigsäure aus Isoamyl-cyanessigester

[Bearbeitet von Otto Schiedrum[2])]

Isoamyl-cyanessigsäure-äthylester,

$(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.CH(CN).CO_2C_2H_5$

24,15 g Natrium (1050 M. M.) wurden in 300 g absolutem Alkohol gelöst, 113,09 g Cyanessigsäureäthylester (1000 M. M.) unter häufigem Umschütteln hinzugegeben und nach dem Vermischen mit 158,53 g Isoamylbromid (1050 M. M.) so lange auf dem Wasserbad am Rückflußkühler erhitzt, bis die Flüssigkeit, die sich beim Kochen dunkelrot färbte, nicht mehr alkalisch reagierte. Der gebildete Isoamylcyanessigester wurde in üblicher Weise isoliert und durch Destillation unter vermindertem Druck gereinigt. Sdp. 128—135° unter 18 mm Druck. Der Ester bildet ein wasserhelles Öl von angenehmem Geruch. Die Ausbeute betrug 140 g oder 76%; Curtius und Wirbatz[3]) haben inzwischen die Verbindung auf gleichem Wege dargestellt.

0,132 g Subst.: 8,8 ccm N (17°, 740 mm).

$C_{10}H_{17}O_2N$ (183,2) Ber. N 7,70 Gef. N 7,6

Isoamyl-cyanacet-hydrazid,

$(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.CH(CN).CO.NH.NH_2$

183,2 g Isoamylcyanessigester wurden unter häufigem Umschütteln mit 60 g Hydrazinhydrat versetzt. Das Gemisch er-

[1]) Ber. **33**, 2380 (1900).
[2]) Vgl. Otto Schiedrum, Inaug.-Diss. Köln 1921. Ungedruckt.
[3]) Dies. Journ. (2) **125**, 267 (1930).

wärmte sich dabei und erstarrte schon nach einer Stunde fast völlig zu schönen, großen Krystallen. Diese wurden sofort abgenutscht und mit kaltem Alkohol ausgewaschen, da die Substanz bei längerem Stehen eine rote Farbe annimmt. Durch Umkrystallisieren des Rohproduktes aus warmem Alkohol wurden rein weiße, perlmutterartig schimmernde Blättchen erhalten. Die Ausbeute an reinem Hydrazid betrug 142 g oder 84% d. Th. Die Substanz schmilzt bei 100° und ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Salzsäure dagegen leicht löslich.

0,127 g Subst.: 0,262 g CO_2, 0,098 g H_2O. — 0,141 g Subst.: 30,4 ccm N (14°, 744 mm).

$C_5H_{15}ON_3$ (169,2) Ber. C 56,81 H 8,90 N 24,83
Gef. „ 56,2 „ 8,7 „ 24,8

Hydrochlorid. Das Hydrazid wurde in möglichst wenig absolutem Alkohol gelöst und trocknes Salzsäuregas unter Eiskühlung eingeleitet. Dabei fiel das salzsaure Salz in kleinen, würfelförmigen Krystallen aus, die abgesaugt, mit Äther gewaschen und im Vakuumexsiccator über Kali getrocknet wurden. Schmp. 107°. In Alkohol leicht, in Wasser spielend löslich. Das Salz ist hygroskopisch und wenig beständig.

0,182 g Subst.: 0,1277 g AgCl.

$C_8H_{16}O_3N_3Cl$ (205,66) Ber. Cl 17,24 Gef. Cl 17,1

Acetonverbindung. Das Hydrazid wurde in der doppelten Menge warmen frisch destillierten Aceton gelöst. Beim Eindunsten und nach längerem Stehen schieden sich gelbliche, lange Nadeln ab. Sie wurden aus heißem absolutem Alkohol umkrystallisiert. Da die Substanz immer noch gelb gefärbt war, wurde sie wieder in Alkohol gelöst und durch Wasser ausgefällt, wobei nunmehr weiße Kryställchen erhalten wurden. Schmp. 81°. Die Substanz färbt sich bei längerem Stehen wieder gelb und riecht dann nach Aceton.

0,154 g Subst.: 27,5 ccm N (14°, 742 mm).

$C_{11}H_{19}ON_3$ (209,24) Ber. N 20,1 Gef. N 20,7

Benzalverbindung. Schied sich aus einer Lösung des Hydrazids in stark verdünnter Salzsäure beim Schütteln mit Benzaldehyd in schönen, weißen Krystallen ab. Das Rohprodukt wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 85°.

0,143 g Subst.: 20,5 ccm N (12°, 741 mm).

$C_{15}H_{19}ON_3$ (257,26) Ber. N 16,3 Gef. N 16,4

[Di-isoamyl-cyanacet]-hydrazid,

$(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.CH(CN)$
$.CO.NH.NH.CO.CH(CN).CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$

4 g primäres Hydrazid wurden in kaltem absolutem Alkohol gelöst und 4,4 g Jod allmählich eingetragen. Es trat sofort starke Gasentwicklung ein; diese wurde beim Erwärmen auf dem Wasserbad noch lebhafter. Beim Eindampfen hinterblieb eine dunkelrote Masse. Beim Aufnehmen mit Äther ging die rote Farbe in diesen über, während das sekundäre Hydrazid als grauer Rückstand übrigblieb. Es wurde aus Alkohol umkrystallisiert; es ist darin viel schwerer löslich als die primäre Verbindung und in Wasser ganz unlöslich. Schmp. 180° unter Verkohlung.

0,118 g Subst.: 0,2466 g CO_2, 0,145 g H_2O. — 0,136 g Subst.: 28,3 ccm N (12°, 742 mm).

$C_{16}H_{26}O_2N_4$ (306,3)	Ber.	C 57,2	H 8,4	N 25,1
	Gef.	„ 57,0	„ 8,6	„ 24,3

Isoamyl-cyanessigsäure-azid,

$(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.CH(CN).CO.N_3$

Wurde analog dem n-Propylcyanessigsäureazid aus dem Hydrazid in Gegenwart eines großen Überschusses an Salzsäure dargestellt. Beim Verdunsten der ätherischen Auszüge des Azids blieb dieses als dunkelgelbes Öl zurück von stechendem und unangenehmem Geruch. Auf dem Spatel erhitzt, verpuffte es mit leichtem Knall.

Isoamyl-cyanacet-anilid,

$(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.CH(CN).CO.NH.C_6H_5$

Die ätherische Lösung des Azids wurde mit frisch destilliertem Anilin bis zur eben eintretenden Trübung versetzt. Nach einigem Stehen schieden sich dunkelgelbe, kleine, glänzende Blättchen ab, die aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wurden. Schmp. 108°.

0,126 g Subst.: 0,336 g CO_2, 0,0901 g H_2O. — 0,157 g Subst.: 16,9 ccm N (13°, 742 mm).

$C_{14}H_{18}ON_2$ (230,23)	Ber.	C 73,00	H 7,88	N 12,16
	Gef.	„ 72,5	„ 8,0	„ 12,3

Isoamyl-cyanmethyl-carbaminsäureäthylester

$(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.CH(CN).NH.CO_2C_2H_5$

Das Azid wurde in der 10-fachen Menge absoluten Alkohols gelöst und die Lösung auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Die anfangs stürmische Stickstoffentwicklung war nach 1 Stunde beendet. Beim Eindunsten der braunen Lösung hinterblieb ein zähflüssiges, dunkelrotes Öl, das auch nach monatelangem Stehen im Exsiccator nicht erstarrte. Das Urethan wurde darum unmittelbar der Hydrolyse unterworfen.

α-Amino-isoamyl-essigsäure,

$(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.CH(NH_2).CO_2H$

157 g rohes Urethan wurden mit 800 ccm 20%iger Salzsäure ungefähr 40 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Es löste sich dabei unter Entwicklung von Kohlendioxyd bis auf einen kleinen harzigen Rest (8 g) auf. Beim Erkalten der gelben Lösung schied sich die salzsaure Aminosäure in schönen, fast weißen Krystallen, frei von Ammoniumchlorid, ab. Durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser wurden schöne, glänzende, weiße Blättchen erhalten. Ausbeute: 37 g oder 26% d. Th.

0,133 g Subst.: 0,225 g CO_2, 0,1172 g H_2O. — 0,112 g Subst.: 7,6 ccm N (18°, 744 mm). — 0,184 g Subst.: 0,1453 g AgCl.

$C_7H_{16}O_2NCl$ (181,63)	Ber. C 46,29	H 8,88	N 7,7	Cl 19,5
	Gef. „ 46,1	„ 9,0	„ 7,8	„ 19,7

Das Filtrat der salzsauren Lösung wurde völlig eingedampft und die überschüssige Salzsäure i. V. über Kali entfernt. Dabei hinterblieb ein Gemisch von Ammoniumchlorid und salzsaurer Aminosäure. Zur Umwandlung in die freie Aminosäure wurde das Gemisch in der 10-fachen Menge Wasser gelöst und siedend heiß mit dem 8-fachen seines Gewichtes an Bleihydroxyd 24 Stunden unter andauerndem Erneuern des verdampfenden Wassers bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung gekocht. Die kochend heiße Lösung wurde filtriert, der Rückstand mehrfach mit heißem Wasser ausgewaschen und aus den vereinigten Filtraten mit Schwefelwasserstoff das Blei als Sulfid gefällt. Nach dem Abfiltrieren des Bleisulfids wurde

der noch vorhandene Rest von Salzsäure in der Hitze mit frisch gefälltem Silberoxyd entfernt und das in Lösung gegangene Silber mit Schwefelwasserstoff abgeschieden. Aus dem Filtrat vom Schwefelsilber krystallisierte beim Einengen α-Amino-isoamyl-essigsäure in schönen, weißen Nädelchen aus. Die Säure wurde aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Die Substanz hat einen herbsüßen Geschmack und schmilzt bei 266° u. Zers. Die Säure wurde inzwischen auch von Curtius und Wirbatz[1]) auf anderem Wege, aus Isoamylmalonazidsäure, dargestellt, die den Schmp. 280° fanden. Diese haben auch das Hydrochlorid, das Kupfersalz und den salzsauren Äthylester bereits beschrieben.

0,153 g Subst.: 0,4083 g CO_2, 0,1435 g H_2O.

$C_7H_{15}O_2N$ (145,17) Ber. C 73,04 H 10,4 Gef. C 72,7 H 10,5

Kupfersalz. Wurde durch Kochen der sehr verdünnten wäßrigen Lösung der Aminosäure mit überschüssigem, frisch gefälltem Kupferhydroxyd und Eindampfen der blauen Lösung dargestellt, während Wirbatz das Salz durch Fällung einer ammoniakalischen Lösung der Säure mit Kupfersulfat gewann.

0,141 g Subst.: 0,244 g CO_2, 0,102 g H_2O. — 0,173 g Subst.: 11,7 ccm N (12°, 742 mm). — 0,184 g Subst.: 0,0410 g CuO.

$C_{14}H_{28}O_4N_2Cu$ (351,88) Ber. C 47,6 H 8,02 N 7,96 Cu 18,06
Gef. „ 47,2 „ 8,1 „ 7,9 „ 17,8

Salzsaurer α-Amino-isoamyl-essigsäureäthylester,

$(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.CH(NH_2).CO_2C_2H_5$

Wurde durch Kochen der salzsauren Aminosäure mit der 5-fachen Menge absolut alkoholischer Salzsäure, die mit ebenso viel Alkohol verdünnt war, am Rückflußkühler und Eindunsten der erhaltenen Lösung i. V. in Krystallen erhalten. Zur Reinigung wurde der salzsaure Ester aus absolut alkoholischer Lösung mit wasserfreiem Äther umgefällt. Wir fanden den Schmelzpunkt bei 86°, während Wirbatz 93° angibt.

0,129 g Subst.: 8 ccm N (18°, 742 mm). — 0,165 g Subst.: 0,1078 g AgCl.

$C_9H_{20}O_2NCl$ (209,67) Ber. N 6,68 Cl 16,92 Gef. N 7,1 Cl 16,2

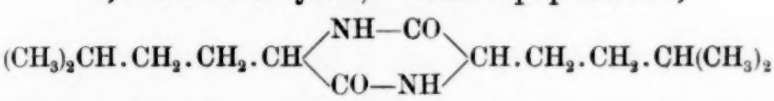
[1]) Dies. Journ. (2) **125**, 277 (1930).

Zur Überführung in den freien Ester wurde obiges salzsaures Salz entsprechend der Vorschrift von E. Fischer[1]) für die Darstellung von Glykokollester aus salzsaurem Glycinester in der Kälte mit Natronlauge behandelt und der gebildete Ester nach Zugabe von fester Pottasche mit Äther aufgenommen. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit Bariumoxyd wurde der Äther abdestilliert und das zurückbleibende gelbliche Öl i. V. fraktioniert. Der reine α-Aminoisoamylessigsäureäthylester bildet ein klares, wasserhelles Öl vom Sdp. 59° unter 18 mm Druck. Er ist in Wasser, auch in der Hitze nur sehr schwer löslich, dagegen leicht in Alkohol und Äther.

0,187 g Subst.: 13,5 ccm N (14°, 742 mm).

$C_9H_{19}O_2N$ (173,21) Ber. N 8,09 Gef. N 8,4

3,6-Diisoamyl-2,5-diketopiperazin,



Eine Probe obigen reinen α-Aminoisoamylessigesters war nach etwa 8-wöchigem Aufbewahren in einem zugeschmolzenen Rohr zu einer weißen krystallinischen Masse erstarrt. Nach dem Öffnen wurde das Produkt, das noch den Geruch des ursprünglichen Esters zeigte, in viel heißem Alkohol gelöst. Nach starkem Einengen der Lösung schieden sich weiße Blättchen ab vom Schmp. 281° u. Zers. Die Verbindung ist in Alkohol recht schwer löslich, in Äther fast und in Wasser ganz unlöslich.

0,02496 g Subst.: 0,0609 g CO_2, 0,0231 g H_2O. — 0,104 g Subst.: 10,1 ccm N (22°, 764 mm).

$C_{14}H_{26}O_2N_2$ (254,3)	Ber.	C 60,10	H 10,30	N 11,10
	Gef.	„ 66,5	„ 10,3	„ 11,3

Diisoamyldiketopiperazin wird, ähnlich dem Leucinanhydrid[2]), von verdünnter Natronlauge auch in der Hitze nicht angegriffen.

---

[1]) Ber. **34**, 433 (1901).

[2]) E. Fischer, Ber. **38**, 609 (1905).

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Köln

Über Hydrazinosäuren

Von **August Darapsky**

Fünfte Abhandlung[1])

(Eingegangen am 28. August 1936)

Das Anfangsglied in der Reihe der α-Hydrazino-phenylfettsäuren, die Hydrazino-phenyl-essigsäure (I), wurde schon vor längerer Zeit auf verschiedenen Wegen erhalten und eingehend untersucht[2]). So gelang es mir[3]), außer der racemischen Säure auch die beiden optischen Antipoden, d- und l-Hydrazino-phenyl-essigsäure, zu gewinnen. Das nächst höhere Homologe, die α-Hydrazino-β-phenyl-propionsäure oder Hydrazino-benzyl-essigsäure (II), wurde zuerst von W. Traube und Longinescu[4]) aus Isonitramin-benzyl-essigsäure und später von mir[5]) durch Umsetzung von Hydrazinhydrat mit α-Brom-β-phenyl-propionsäure dargestellt.

I. $C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot NH_2) \cdot CO_2H$ II. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot NH_2) \cdot CO_2H$

Inzwischen wurde α-Hydrazino-β-phenyl-propionsäure (II) im hiesigen Institut noch auf einem dritten Wege, von der Phenyl-brenztraubensäure ausgehend, erhalten. Diese gab mit Hydrazinhydrat ein Hydrazon-diammoniumsalz, das bei der Reduktion mit Natriumamalgam Hydrazino-benzyl-essigsäure lieferte.

---

[1]) Vgl. die vorhergehenden Abhandlungen, dies. Journ. (2) **96**, 251 (1917); **97**, 182 (1918); **99**, 179 (1919); **146**, 219 (1936).

[2]) Darapsky, dies. Journ. (2) **96**, 258, 264 (1917).

[3]) Dies. Journ. (2) **99**, 180 (1919).

[4]) Ber. **29**, 675 (1896).

[5]) Dies. Journ. (2) **96**, 301 (1917).

Im Anschluß daran habe ich weiter in Gemeinschaft mit Herrn Creifelds aus p-Tolyl-glyoxylsäure durch Reduktion des Hydrazon-diammoniumsalzes (III) die mit der α-Hydrazino-β-phenyl-propionsäure (II) isomere Hydrazino-p-tolyl-essigsäure (IV) gewonnen.

III $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(=N \cdot NH_2) \cdot CO_2H, N_2H_4$ IV $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(NH \cdot NH_2) \cdot CO_2H$

Das Hydrazon-diammoniumsalz (III) gab ferner mit Salzsäure unter Abspaltung von Hydrazin das entsprechende Azin (V), das einfacher unmittelbar aus der Ketosäure und Hydrazinsulfat erhalten wird und bei der Reduktion Hydrazo-p-tolyl-essigsäure (VI) lieferte.

V $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(CO_2H) : N \cdot N : C(CO_2H) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$

VI $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$

Von der Benzyl-brenztraubensäure ausgehend, habe ich sodann in analoger Weise zusammen mit Herrn Bellingen über das zugehörige Hydrazon-diammoniumsalz bzw. Azin α-Hydrazino-γ-phenyl-n-buttersäure (VII) bzw. Hydrazo-γ-phenyl-n-buttersäure (VIII) dargestellt.

VII $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot NH_2) \cdot CO_2H$

VIII $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$

Bei vorsichtigem Ansäuern des Hydrazon-diammoniumsalzes ließ sich hier auch das freie Hydrazon fassen, das erst mit überschüssiger Salzsäure in das Azin überging. Die Bildung des Azins ist also so zu erklären, daß das zunächst entstehende Hydrazon zum Teil weiter hydrolytisch gespalten wird, wonach die so frei werdende Ketosäure mit unverändertem Hydrazon zu dem Azin zusammentritt. Die Hydrazinosäure (VII) gab endlich mit Brom in bromwasserstoffsaurer Lösung α-Brom-γ-phenyl-n-buttersäure; diese lieferte mit Hydrazinhydrat die Hydrazinosäure wieder zurück.

Die mit der genannten α-Hydrazino-γ-phenyl-n-buttersäure (VII) isomere α-Hydrazino-β-phenyl-n-buttersäure (IX) wurde von Herrn Köster im hiesigen Institut durch Umsetzung von Hydrazinhydrat mit α-Brom-β-phenyl-n-buttersäure in alkoholischer Lösung erhalten.

IX $CH_3 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH \cdot CO_2H$
$NH \cdot NH_2$

In analoger Weise hat Herr Binet auf meine Veranlassung durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf α-Brom-δ-phenyl-n-valeriansäure auch das nächst höhere Homologe der α-Hydrazino-γ-phenyl-n-buttersäure, die α-Hydrazino-δ-phenyl-n-valeriansäure (X), dargestellt.

X $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CO_2H$
$NH \cdot NH_2$

Die bisher bekannt gewordenen Hydrazino-fettsäuren leiten sich sämtlich von gesättigten Carbonsäuren ab. Es war darum von besonderem Interesse, auch ungesättigte Hydrazinosäuren kennen zu lernen. In Gemeinschaft mit Herrn Wasserfuhr ging ich zu diesem Zweck von ungesättigten α-Ketonsäuren aus, die durch Kondensation ungesättigter Aldehyde mit Brenztraubensäure unschwer erhältlich sind. Die zugehörigen Hydrazone konnten bei der Reduktion ungesättigte Hydrazinosäuren liefern. Dieser Weg schien um so aussichtsreicher, als Erlenmeyer jun.[1]) bei der Reduktion derartiger ungesättigter α-Ketonsäuren selbst zu ungesättigten α-Oxysäuren gelangt war; dabei war also die Kohlenstoff-Doppelbindung unversehrt geblieben und nur die Ketogruppe reduziert worden. Benzal-brenztraubensäure gab mit Hydrazin in normaler Weise ein Hydrazon-diammoniumsalz, das mit Salzsäure in das freie Hydrazon (XI) überging. Bei der Reduktion mit Natriumamalgam entstand aber keine ungesättigte, sondern unter Aufnahme von vier Wasserstoffatomen die entsprechende gesättigte Hydrazinosäure; diese war völlig identisch mit der von Herrn Bellingen aus der gesättigten Ketosäure dargestellten α-Hydrazino-γ-phenyl-n-buttersäure (VII).

[1]) Ber. **36**, 2527 (1903); **37**, 1318 (1904).

XI $C_6H_5.CH:CH.C.CO_2H$ (‖ N.NH_2)

In ähnlicher Weise erhielt Herr Wasserfuhr aus dem Diammoniumsalz des Cinnamal-brenztraubensäure-hydrazons (XII) bei der Reduktion unter Anlagerung von sechs Wasserstoffatomen wiederum eine gesättigte Hydrazinosäure, nämlich die bisher noch nicht beschriebene α-Hydrazino-ε-phenyl-n-capronsäure (XIII).

XII $C_6H_5.CH:CH.CH:CH.C.CO_2H, N_2H_4$ (‖ N.NH_2)

XIII $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH.CO_2H$ (| $NH.NH_2$)

Im Anschluß an diese Hydrazino-phenyl-fettsäuren habe ich endlich zusammen mit Herrn Beck auch eine Hydrazino-naphtyl-fettsäure dargestellt, und zwar die Hydrazino-α-naphthyl-essigsäure (XIV). Wir erhielten diese Säure aus der α-Naphthyl-glyoxylsäure durch Reduktion ihres Hydrazon-diammoniumsalzes. Das zugehörige Azin lieferte entsprechend bei der Reduktion Hydrazo-α-naphthyl-essigsäure (XV).

XIV $C_{10}H_7.CH.CO_2H$ (| $NH.NH_2$)

XV $C_{10}H_7.CH.NH.NH.CH.C_{10}H_7$ (CO_2H CO_2H)

Die neu gewonnenen Hydrazino-aryl-fettsäuren wurden durch eine Reihe von Derivaten näher charakterisiert. Sie wurden weiter mit Ausnahme der α-Hydrazino-δ-phenyl-n-valeriansäure (X) und der Hydrazino-α-naphthyl-essigsäure (XIV) in der üblichen Weise[1]) über die Nitrosoester in die zugehörigen Amino- und Azidosäuren übergeführt.

Beschreibung der Versuche

I. α-Hydrazino-β-phenyl-propionsäure

(Bearbeitet von Josef Loevenich)

Die erforderliche Phenyl-brenztraubensäure wurde nach den Angaben von Erlenmeyer jun. und Arbenz[2]) aus

[1]) Vgl. Darapsky, dies. Journ. [2] **96**, 267 (1917).
[2]) Ann. Chem. **333**, 228 (1904).

Phenyl-cyan-brenztraubensäure-ester[1]) durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure dargestellt.

Diammoniumsalz des Phenyl-brenztraubensäure-hydrazons, $C_6H_5.CH_2.C(=N.NH_2).CO_2H, N_2H_4$

4,92 g Phenylbrenztraubensäure (30 M.M.) wurden in 30 ccm absolutem Alkohol gelöst und langsam 3,75 g Hydrazinhydrat (75 M.M.) hinzugefügt, wobei Erwärmung eintrat. Beim Erkalten schied sich das Hydrazon-diammoniumsalz in langen, farblosen Nadeln ab. Nach mehrstündigem Stehen wurde der Krystallbrei abgesaugt und mit Alkohol gewaschen, bis die Nadeln rein weiß waren. Ausbeute: 4,2 g oder 67% d. Th. Schmelzp. 123°; dieser blieb beim Umkrystallisieren aus Alkohol unverändert.

0,1632 g Subst.: 0,3064 g CO_2, 0,1011 g H_2O. — 0,1181 g Subst.: 27,5 ccm N (24°, 768 mm).

$C_9H_{14}O_2N_4$ (209,24)	Ber. C 51,42	H 6,66	N 26,66
	Gef. „ 51,2	„ 6,9	„ 26,4

Aus der wäßrigen Lösung des Hydrazon-diammoniumsalzes fiel mit Salzsäure unmittelbar Phenylbrenztraubensäure aus; auch mit wenig ganz verdünnter Salzsäure konnte weder das freie Hydrazon noch das Azin erhalten werden.

α-Hydrazino-β-phenyl-propionsäure, $C_6H_5.CH_2.CH(NH.NH_2).CO_2H$

5,23 g Diammoniumsalz (25 M.M.) wurden mit 30 ccm Wasser versetzt und mit 100 g 2,3%igem Natriumamalgam (entsprechend 50 M.M. Wasserstoff) unter häufigem Umschütteln mehrere Tage stehen gelassen. Die vom Quecksilber getrennte Lösung wurde mit Salzsäure bis zur Reaktion auf Kongo angesäuert und, da die Hydrazinosäure nicht ausfiel, mit Benzaldehyd ausgeschüttelt. Der erhaltene Niederschlag, ein Gemisch von Benzaldazin und der Benzalverbindung der Hydrazinosäure, wurde mit verdünnter Natronlauge behandelt, wobei die

[1]) Erlenmeyer jun., Ann. Chem. 271, 173 (1892).

Benzalverbindung in Lösung ging. Beim Ansäuern des Filtrats mit Salzsäure fiel sie frei von Benzaldazin wieder aus. Das Rohprodukt wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Weiße Nadeln vom Schmp. 154—158°. Ausbeute: 2,4 g oder 56% d. Th.

0,1193 g Subst.: 10,4 ccm N (13°, 764 mm).

$C_{16}H_{16}O_2N_2$ (268,23) Ber. N 10,44 Gef. N 10,4

Zur Überführung in die freie α-Hydrazino-β-phenyl-propionsäure wurde obige Benzalverbindung mit der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure versetzt und der gebildete Benzaldehyd mit Wasserdampf abdestilliert. Die Substanz löste sich dabei bis auf einen kleinen Rückstand auf. Nach dem Verjagen des Benzaldehyds wurde die schwefelsaure Lösung filtriert, i. V. eingeengt und mit Soda neutralisiert. Dabei fiel die freie Hydrazinosäure aus. Durch Lösen in warmem Wasser und Eingießen der Lösung in absoluten Alkohol wurden weiße, silberglänzende Blättchen erhalten, die bei 196° schmolzen. Die so gewonnene Hydrazinosäure stimmte in ihren Eigenschaften mit der früher auf anderen Wegen[1]) dargestellten Verbindung völlig überein.

II. Hydrazino-p-tolyl-essigsäure

[Bearbeitet von Otto Creifelds[2])]

Die erforderliche p-Tolyl-glyoxylsäure wurde aus p-Tolyl-methyl-keton (E. de Haen) durch Oxydation mit Kaliumpermanganat analog dem von Claus und Neukranz[3]) angegebenen Verfahren dargestellt. Zur Trennung von der gleichzeitig entstehenden p-Toluylsäure benutzten wir die Eigenschaft der Ketosäure, eine Natriumbisulfitverbindung zu liefern.

71,2 g Kaliumpermanganat (450 M. M.) und 29,7 g Kaliumhydroxyd (530 M. M.) wurden in 500 ccm Wasser gelöst und auf 70° erwärmt. Man emulgiert 26,8 g p-Tolylmethylketon (200 M. M.) in 100 ccm Wasser und gibt die warme alkalische Permanganatlösung im Laufe von einer $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunde in Portionen von je 50 ccm unter lebhaftem Turbinieren zu. Man rührt noch einige Zeit, bis die Flüssigkeit nur mehr schwach

[1]) W. Traube u. Longinescu, Ber. **29**, 675 (1896); Darapsky dies. Journ. [2] **96**, 301 (1917).

[2]) Vgl. Otto Creifelds, Inaug.-Diss., Köln 1922. Ungedruckt.

[3]) Dies. Journ. [2] **44**, 81 (1891).

gefärbt ist, filtriert den Braunstein ab, wäscht ihn mit heißem Wasser gründlich aus und dampft das Filtrat bis zur Sirupdicke ein. Alsdann gibt man noch heiß 50%ige Schwefelsäure bis zur neutralen Reaktion auf Kongopapier zu und trägt nach dem Erkalten 20 g festes Natriumbisulfit ein. Es darf dabei nur schwache Entwicklung von Schwefeldioxyd eintreten. Nach 1—2 Stunden filtriert man das ausgeschiedene Kaliumsulfat und die p-Toluylsäure ab, gibt 15 ccm konz. Schwefelsäure zu und erwärmt unter Durchleiten von Luft, bis der Geruch nach Schwefeldioxyd verschwunden ist. Man schüttelt mit Äther aus und erhält nach dem Verdampfen des Äthers 16—17 g oder 50% der theoretischen Menge rohe p-Tolylglyoxylsäure als Öl, das im Exsiccator bald erstarrt und nur noch Spuren von p-Toluylsäure enthält. Dieses Produkt kann sofort auf Hydrazinosäure verarbeitet werden. Zur völligen Reinigung zieht man das Rohprodukt mit Schwefelkohlenstoff aus, in dem nur die p-Toluylsäure löslich ist, und krystallisiert die zurückbleibende p-Tolylglyoxylsäure aus Benzol um. Die Säure hat keinen sehr scharfen Schmelzpunkt; sie erweicht bei 87° und ist erst bei 96° völlig geschmolzen.

Diammoniumsalz des p-Tolyl-glyoxylsäure-hydrazons

$$CH_3.C_6H_4.\underset{\underset{N.NH_2}{\|}}{C}.CO_2H, N_2H_4$$

8,2 g der Ketosäure (50 M. M.) wurden in Benzol gelöst und mit einer Lösung von 5 g Hydrazinhydrat (100 M. M.) in 20 ccm absolutem Alkohol vermischt. Nach 1-tägigem Stehen krystallisierte das Diammoniumsalz des Hydrazons in weißen Nadeln aus. Es wurde abgesaugt und mehrmals mit kaltem absoluten Alkohol ausgewaschen. Erhalten wurden 5,5 g reines Salz und durch Eindunsten des Filtrats noch weitere 3 g. Der Schmelzpunkt ist unscharf; die Substanz erweicht zuerst und schmilzt dann bei 134—135°. Spielend löslich in Wasser, ziemlich schwer in absolutem Alkohol und unlöslich in anderen organischen Lösungsmitteln.

0,1467 g Subst.: 33,4 ccm N (19°, 756 mm).

$C_9H_{14}O_2N_4$ (210,15) Ber. N 26,66 Gef. N 26,5

Beim Schütteln der wäßrigen Lösung des Diammoniumsalzes mit Benzaldehyd fiel nur Benzaldazin aus, eine Benzalverbindung des Hydrazons ließ sich nicht fassen.

Azin der p-Tolyl-glyoxylsäure,

$$CH_3.C_6H_4.C(CO_2H):N.N:C(CO_2H).C_6H_4.CH_3$$

I. *Aus dem Diammoniumsalz des p-Tolyl-glyoxylsäure-hydrazons*

2,1 g Diammoniumsalz (10 M.M.) wurden in 50 ccm Wasser gelöst und mit Salzsäure angesäuert. Das Azin fiel als gelber Niederschlag aus. Dieser wurde abgesaugt, mit heißem Wasser gewaschen und i. V. getrocknet. Ausbeute: 1,5 g oder 93%. Das Rohprodukt wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Das Azin ist in Wasser unlöslich, dagegen löslich in Alkohol, Äther, sowie in Alkalien. Schmp. 183° u. Zers.

0,1288 g Subst.: 9,8 ccm N (21°, 762 mm).

$C_{18}H_{16}O_4N_2$ (324,3) Ber. N 8,64 Gef. N 8,9

II. *Aus Hydrazinsulfat und p-Tolyl-glyoxylsäure*

8,2 g Ketosäure (50 M.M.) wurden in Alkohol gelöst und mit einer warmen wäßrigen Lösung von 5,2 g Hydrazinsulfat (40 M.M.) in 150 ccm Wasser vermischt. Nach 12-stündigem Stehen war die Abscheidung des Azins beendet. Der hellgelbe Niederschlag war mit dem nach I gewonnenen Körper völlig identisch. Ausbeute: 72%.

Hydrazo-p-tolyl-essigsäure,

$$CH_3.C_6H_4.CH(CO_2H).NH.NH.CH(CO_2H).C_6H_4.CH_3$$

3,2 g Azin (10 M.M.) wurden in 100 ccm Wasser aufgeschwemmt und mit 240 g 2,3%igem Natriumamalgam (entsprechend 60 M.M. Wasserstoff) unter öfterem Umschütteln 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Die alkalische Lösung wurde vom Quecksilber abgegossen, filtriert, und mit Salzsäure bis zur sauren Reaktion auf Kongo versetzt. Dabei fiel Hydrazo-p-tolylessigsäure als weißer Niederschlag aus. Ausbeute fast quantitativ. Die Säure ist nur in Alkalien löslich und läßt sich daher nur durch Fällen der alkalischen Lösung mit Säuren reinigen. Schmp. 149°.

0,1442 g Subst.: 0,3466 g CO_2, 0,0776 g H_2O. — 0,0823 g Subst.: 6,0 ccm N (18°, 769 mm).

$C_{18}H_{20}O_4N_2$ (328,34)	Ber.	C 65,82	H 6,14	N 8,53
	Gef.	„ 65,6	„ 6,0	„ 8,7

Der Äthylester wurde durch 1-stündiges Kochen der Hydrazosäure mit alkoholischer Salzsäure und Eindunsten der Lösung i. V. dargestellt, konnte aber nicht fest erhalten werden.

Hydrazino-p-tolyl-essigsäure,

$$CH_3.C_6H_4.CH(NH.NH_2).CO_2H$$

16,4 g p-Tolylglyoxylsäure (100 M. M.) wurden in Alkohol gelöst, mit 15 g Hydrazinhydrat (300 M. M.) gemischt, nach etwa 1 Stunde mit Wasser auf 150 ccm verdünnt nnd mit 400 g 2—3%igem Natriumamalgam (entsprechend 200 M. M. Wasserstoff) 24 Stunden lang unter öfterem Umschütteln bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die alkalische vom Quecksilber getrennte Flüssigkeit wurde filtriert und mit Salzsäure bis zur neutralen Reaktion auf Kongo versetzt. Dabei fiel die Hydrazinosäure als weißer Niederschlag aus. Ausbeute: 7,2 g oder 40% d. Th. Die Substanz ist in kaltem Wasser schwer löslich, leichter in heißem, unlöslich in Alkohol, Äther und anderen organischen Medien. Das Rohprodukt wurde aus Wasser umkrystallisiert. Schmp. 174—176°.

0,1329 g Subst.: 0,2926 g CO_2, 0,0811 g H_2O. — 0,1178 g Subst.: 16,1 ccm N (23°, 760 mm).

$C_9H_{12}O_2N_2$ (180,16)	Ber.	C 59,97	H 6,72	N 15,55
	Gef.	„ 60,0	„ 6,8	„ 15,8

Hydrochlorid. Wurde durch Eindunsten einer salzsauren Lösung der Hydrazinsäure im Exsiccator über Schwefelsäure und Kali, Aufnehmen des Rückstandes mit viel kaltem Alkohol und Ausfällen mit Äther als weißer, krystallinischer Niederschlag erhalten. Schmp. 143—145° u. Zers.

0,1316 g Subst.: 0,0863 g AgCl.

$C_9H_{13}O_2N_2Cl$ (216,73)	Ber.	Cl 16,37	Gef. Cl 16,2

Benzalverbindung. Schied sich aus der warmen wäßrigen Lösung der Hydrazinosäure beim Schütteln mit Benzaldehyd nach längerem Stehen als weißer Niederschlag aus und wurde

aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Schöne Nadeln vom Schmp. 130°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther.

0,1264 g Subst.: 11,5 ccm N (18°, 758 mm).

$C_{16}H_{16}O_2N_2$ (268,23) Ber. N 10,45 Gef. N 10,6

o-Oxybenzalverbindung. Wurde analog aus der Hydrazinosäure und Salicylaldehyd dargestellt und schmolz nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 150°.

0,1462 g Subst.: 12,7 ccm N (22°, 761 mm).

$C_{16}H_{16}O_3N_2$ (284,23) Ber. N 9,85 Gef. N 10,1

Salzsaurer Äthylester. 3,6 g Hydrazinosäure (20 M. M.) wurden mit einer Mischung von 15 ccm kaltgesättigter alkoholischer Salzsäure mit 35 ccm absolutem Alkohol 1 Stunde am Rückflußkühler gekocht. Beim Erkalten krystallisierte der salzsaure Ester rein weiß aus. Ausbeute: 4 g entsprechend 82%. Löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther. Zur Analyse wurde die Substanz in Chloroform gelöst und mit wasserfreiem Äther ausgefällt. Schmp. 141—143° u. Zers.

0,0974 g Subst.: 9,3 ccm N (19°, 761 mm). — 0,1369 g Subst.: 0,0787 g AgCl.

$C_{11}H_{17}O_2N_2Cl$ (244,68)

Ber. N 11,45 Cl 14,50 Gef. N 11,2 Cl 14,2

Carbonamidverbindung des Äthylesters. Fiel aus der wäßrigen Lösung des salzsauren Äthylesters auf Zusatz von Kaliumcyanat als weißer Niederschlag aus und wurde aus 50%igem Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 130°.

0,1138 g Subst.: 16,7 ccm N (26°, 755 mm).

$C_{12}H_{17}O_3N_3$ (251,13) Ber. N 16,73 Gef. N 16,6

Nitroso-hydrazino-p-tolyl-essigsäure-äthylester,

$$CH_3.C_6H_4.\underset{\displaystyle N(NO).NH_2}{\underset{|}{CH}}.CO_2C_2H_5$$

4,9 g salzsaurer Äthylester (20 M. M.), der keine überschüssige Salzsäure mehr enthalten darf, wurden in 50 ccm Wasser gelöst und unter Eiskühlung tropfenweise mit einer wäßrigen Lösung von 1,7 g Natriumnitrit (25 M. M.) versetzt. Nach 12 Stunden hat sich der Nitrosoester völlig abgeschieden. Aus dem Filtrat wurde durch Zusatz von wenig Essigsäure noch eine weitere kleine Menge gewonnen. Ausbeute: 2,5 g

oder 53%. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Petroläther. Zum Umkrystallisieren wurde die Substanz in siedendem Petroläther suspendiert und absoluter Alkohol zugesetzt, bis eben Lösung eintrat; beim Erkalten fielen schöne, radialstrahlig angeordnete Nadeln aus. Schmp. 70°.

0,1749 g Subst.: 27,1 ccm N (22°, 762 mm).

$C_{11}H_{15}O_2N_3$ (237,21) Ber. N 17,72 Gef. N 17,9

Amino-p-tolyl-essigsäure,
$CH_3.C_6H_4.CH(NH_2).CO_2H$

I. *Aus Nitroso-hydrazino-p-tolyl-essigsäure-äthylester*

7,1 g Nitrosoester (30 M. M.) wurden im Ölbad in einem Claisen-Kolben etwas über den Schmelzpunkt erhitzt. Es trat lebhafte Entwicklung von Stickoxydul ein. Der flüssige Rückstand ging unter 12 mm Druck bei 136—139° als fast farbloses Öl von angenehmem Geruch über. Ausbeute an Amino-p-tolyl-essigsäure-äthylester: 2,3 g entsprechend 40%.

0,0471 g Subst.: 3,0 ccm N (19°, 766 mm).

$C_{11}H_{15}O_2N$ (193,19) Ber. N 7,25 Gef. N 7,5

Obiger Aminoester wurde mit der 100-fachen Menge Wasser 5 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Beim Erkalten fiel freie Amino-p-tolyl-essigsäure in weißen Nädelchen aus. Die Aminosäure ist schwer löslich in kaltem, etwas leichter in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther. Sie sublimierte bei 228°.

0,1485 g Subst.: 0,3551 g CO_2, 0,0868 g H_2O. — 0,1328 g Subst.: 9,7 ccm N (20°, 769 mm).

$C_9H_{11}O_2N$ (165,14)	Ber.	C 65,43	H 6,72	N 8,48
	Gef.	„ 65,2	„ 6,5	„ 8,6

Kupfersalz. Die Aminosäure wurde in Natronlauge gelöst, verdünnte Schwefelsäure hinzugefügt, bis etwas Aminosäure wieder ausfiel, und das Filtrat mit Kupfersulfat versetzt. Hellblauer, in Wasser unlöslicher Niederschlag. Das Salz enthält kein Krystallwasser.

0,2810 g Subst.: 0,0560 g CuO.

$C_{18}H_{20}O_4N_2Cu$ (391,74) Ber. Cu 16,23 Gef. Cu 15,9

II. *Aus dem Phenylhydrazon der p-Tolyl-glyoxylsäure*

Dieses wurde nach den Angaben von Buchka und Irish[1]) aus der Ketosäure und Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung dargestellt und zeigte den angegebenen Schmp. 144°. Aus 8,2 g Ketosäure (50 M. M.) gewonnenes Phenylhydrazon wurde in 100 ccm Wasser suspendiert und mit 200 g 2,3%-igem Natriumamalgam (entsprechend 100 M. M. Wasserstoff) 5 Stunden im Wasserbad auf 70—80° erhitzt. Nach dem Abgießen vom Quecksilber wurde die alkalische Flüssigkeit zur Entfernung des Anilins ausgeäthert und dann mit Salzsäure übersättigt.

Der fast weiße Niederschlag (4,4 g) wurde abgesaugt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 148°. Die Analyse gab auf Phenylhydrazino-p-tolyl-essigsäure stimmende Zahlen.

0,1552 g Subst.: 14,3 ccm N (20°, 765 mm).

$C_{15}H_{16}O_2N_2$ (256,22) Ber. N 10,94 Gef. N 10,8

Das salzsaure Filtrat wurde mit Natronlauge genau neutralisiert. Dabei fiel Amino-p-tolyl-essigsäure aus, die nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Wasser mit der nach I gewonnenen Aminosäure in allen Eigenschaften übereinstimmte. Ausbeute: 4,6 g.

Azido-p-tolyl-essigsäure,
$CH_3.C_6H_4.CHN_3.CO_2H$

7,1 g Nitrosoester (30 M. M.) wurden mit der 10-fachen Menge 10%-iger Schwefelsäure übergossen und Wasserdampf durchgeleitet. Das übergehende Öl wurde mit Äther aufgenommen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Verjagen des Äthers wurde der erhaltene Azido-p-tolyl-essigsäure-äthylester i. V. destilliert. Die Hauptmenge ging bei 155° und 18 mm über, während im Kolben nur ein geringer, brauner Rückstand verblieb. Der Azidoester bildet ein hellgelbes Öl von angenehmem Geruch. Ausbeute: 2,4 g oder 37%.

0,0496 g Subst.: 7,9 ccm N (15°, 760 mm).

$C_{11}H_{13}O_2N_3$ (219,19) Ber. N 19,17 Gef. N 18,9

Zur Verseifung wurden 2,2 g Azidoester (10 M. M.) mit einer Lösung von 1,1 g reinem Kali in 5 ccm Wasser

[1]) Ber. 20, 1764 (1887).

4—5 Stunden durchgerührt. Nach dieser Zeit war das Öl in Lösung gegangen. Beim Ansäuern mit Salzsäure fiel freie Azido-p-tolyl-essigsäure als weißer, krystallinischer Niederschlag aus. Zur Reinigung wurde die Säure in siedendem Petroläther aufgeschwemmt und vorsichtig so viel Chloroform zugegeben, daß noch etwas ungelöst blieb, abfiltriert und langsam erkalten gelassen. Man erhielt so schöne Nadeln vom Schmp. 100°.

0,1854 g Subst.: 34,0 ccm N (17°, 763 mm).

$C_9H_9O_2N_3$ (191,15) Ber. N 21,82 Gef. N 22,0

Ammoniumsalz. Hinterblieb beim Eindunsten einer Lösung der Säure in alkoholischem Ammoniak als in Wasser leicht löslicher Rückstand.

Silbersalz. Schied sich aus der wäßrigen Lösung des Ammoniumsalzes mit Silbernitrat als weißer, flockiger Niederschlag aus, der sich aus Wasser umkrystallisieren ließ. Zur Analyse wurde das Salz mit reinem Quarzsand gemischt und geglüht.

0,1724 g Subst.: 0,0619 g Ag.

$C_9H_8O_2N_3Ag$ (298,02) Ber. Ag 36,20 Gef. Ag 35,9

III. α-Hydrazino-γ-phenyl-n-buttersäure

[Bearbeitet von Wilhelm Bellingen[1])]

Die erforderliche Benzyl-brenztraubensäure wurde nach den Angaben von W. Wislicenus[2]) durch längeres Kochen von Benzyloxalessigester mit verdünnter Schwefelsäure dargestellt, der seinerseits nach der Vorschrift von W. Wislicenus und Münzesheimer[3]) aus Hydrozimtsäureester und Oxalester mit Natrium in ätherischer Lösung bereitet wurde. Der Benzyloxalessigester braucht dazu, wie wir fanden, nicht besonders gereinigt zu werden. Nicht in Reaktion getretener Hydrozimtester geht nämlich nach beendeter Spaltung des Benzyloxalessigesters beim Abdestillieren mit den Wasser-

[1]) Vgl. Wilhelm Bellingen, Inaug.-Diss., Köln, 1921. Druck von Karl Glitscher, Köln-Mülheim 1921.

[2]) Ber. 31, 3134 (1898).

[3]) Ber. 31, 554 (1898).

dämpfen über, während der leicht verseifbare Oxalester von der Schwefelsäure bei der langen Dauer des Kochens zum größten Teil in Kohlendioxyd, Kohlenoxyd, Wasser und Alkohol zerlegt wird. Die erhaltene Benzylbrenztraubensäure war stets frei von Hydrozimtsäure und Oxalsäure und zeigte den angegebenen Schmp. 47°. Die Reinheit der Verbindung wurde weiter durch die Überführung in das Phenylhydrazon vom Schmp. 144°[1]) erwiesen.

Diammoniumsalz des Benzyl-brenztraubensäure-hydrazons,

$$C_6H_5.CH_2.CH_2.\underset{\underset{N.NH_2}{\|}}{C}.CO_2H, N_2H_4$$

51,5 g Ketosäure (250 M. M.) wurden in wenig absolutem Alkohol gelöst und 32,5 g Hydrazinhydrat (650 M. M.) hinzugegeben; unter starkem Erwärmen fiel zuerst das Diammoniumsalz der Ketosäure aus, das aber beim Schütteln wieder in Lösung ging. Beim Stehen schied sich darauf das Hydrazondiammoniumsalz in weißen Nädelchen aus, die aus heißem Alkohol umkrystallisiert wurden. Ausbeute: 55 g entsprechend 92%. Schmp. 141°. Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol, Äther und Benzol.

0,1 g Subst.: 0,1975 g CO_2, 0,0640 g H_2O. — 0,1 g Subst.: 21,6 ccm N (16°, 770 mm).

$C_{10}H_{16}O_2N_4$ (224)	Ber.	C 53,65	H 7,14	N 25,02
	Gef.	„ 53,9	„ 7,2	„ 25,3

Aus einer Lösung von 2,24 g Diammoniumsalz (10 M. M.) in 25 ccm Wasser fiel auf tropfenweisen Zusatz von 7 ccm 5%iger Salzsäure das freie Benzyl-brenztraubensäure-hydrazon pulvrig aus. Ausbeute: 1,9 g entsprechend 99%. Schmp. 133—134° u. Zers.

0,1 g Subst.: 0,2295 g CO_2, 0,0564 g H_2O. — 0,1 g Subst.: 12,6 ccm N (18°, 765 mm).

$C_{10}H_{12}O_2N_2$ (192)	Ber.	C 62,53	H 6,25	N 14,58
	Gef.	„ 62,6	„ 6,3	„ 14,6

[1]) Fittig, Ann. Chem. **299**, 31 (1898).

Azin der Benzyl-brenztraubensäure,

$$C_6H_5.CH_2.CH_2.C:N.N:C.CH_2.CH_2.C_6H_5$$
$$\quad\quad\quad

(entsprechend 50 M. M. Wasserstoff) unter öfterem Umschütteln 2 Tage stehen gelassen. Dann wurde die schwach gebräunte Flüssigkeit vom Quecksilber abgegossen und mit Salzsäure neutralisiert. Die pulvrig ausgefallene Hydrazinosäure wurde aus viel Wasser umkrystallisiert. Sie bildet kleine, weiße, silberglänzende Blättchen. Die Ausbeute an reiner Säure betrug 2,2 g oder 57%. Schmp. 215—217° u. Zers. Leicht löslich in Aceton, Eisessig und heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln. Die Substanz wird von Säuren wie von Basen leicht aufgenommen.

0,1 g Subst.: 0,2269 g CO_2, 0,0652 g H_2O. — 0,2 g Subst.: 25,3 ccm N (21°, 763 mm).

$C_{10}H_{14}O_2N_2$ (194)	Ber.	C 61,86	H 7,22	N 14,43
	Gef.	„ 61,9	„ 7,3	„ 14,4

Ammoniumsalz. Scheint nur in Lösung beständig zu sein. Das aus der Hydrazinosäure und Ammoniak i. V. erhaltene Produkt gab mit Natronlauge nur sehr wenig Ammoniak und war kaum noch in Wasser löslich. Schmp. 203—204° u. Zers. Der Stickstoffgehalt lag dem der Hydrazinosäure bedeutend näher als dem des normalen Ammoniumsalzes.

0,1, 0,1 g Subst.: 13,3 (20°, 767 mm), 13,6 (21°, 768 mm) ccm N.

Ammoniumsalz, $C_{10}H_{17}O_2N_3$ (211)	Ber. N 19,90	Gef. N 15,3, 15,6
Hydrazinosäure, $C_{10}H_{14}O_2N_2$ (194)	„ „ 14,43	

Kupfersalz. Fiel aus der ammoniakalischen Lösung der Hydrazinosäure auf Zusatz von Kupfersulfat als grünliches Pulver aus. Es wird bei 60—70° rot und schäumt bei 115° auf.

Hydrochlorid. Die Hydrazinosäure wurde in verdünntem Alkohol suspendiert und Salzsäuregas bis zur Lösung eingeleitet. Beim Stehen in der Kälte schied sich das Hydrochlorid in Nädelchen ab. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol und Äther. Schmp. 187° u. Zers.

0,2 g Subst.: 21,8 ccm N (22°, 754 mm). — 0,1 g Subst.: 0,0630 g AgCl.

$C_{10}H_{15}O_2N_2Cl$ (229,5)	Ber.	N 12,16	Cl 15,38
	Gef.	„ 12,2	„ 15,6

Benzalverbindung. Wurde aus den Mutterlaugen von obiger Darstellung der Hydrazinosäure nach dem Ansäuern

mit Salzsäure beim Schütteln mit Benzaldehyd neben Benzaldazin als gelber, flockiger Niederschlag erhalten und zur Trennung von letzterem mit Natronlauge verrieben, wobei die Benzalverbindung der Hydrazinosäure in Lösung ging. Beim Ansäuern des Filtrats fiel die Verbindung wieder flockig aus. Sie wurde aus heißem verdünnten Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 158° u. Zers. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

0,1 g Subst.: 0,2669 g CO_2, 0,0583 g H_2O. — 0,2 g Subst.: 19,6 ccm N (22°, 766 mm).

$C_{17}H_{18}O_2N_2$ (282).	Ber.	C 72,53	H 6,40	N 11,23
	Gef.	„ 72,8	„ 6,5	„ 11,1

Salzsaurer Äthylester. Wurde durch Kochen der Hydrazinosäure mit alkoholischer Salzsäure und Eindampfen der Lösung im Exsiccator über Kali und Schwefelsäure zunächst als Sirup erhalten, aus dem erst beim Impfen mit etwas fester Substanz warzenförmig angeordnete Kryställchen sich ausschieden. Das Rohprodukt wurde mit Benzol, dem etwas absoluter Alkohol zugesetzt war, gewaschen, und nach dem Trocknen im Exsiccator über Paraffin analysiert. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther. Schmp. 108°.

0,1 g Subst.: 0,2030 g CO_2, 0,0670 g H_2O. — 0,2 g Subst.: 19,1 ccm N (19°, 765 mm). — 0,1 g Subst.: 0,0546 g AgCl.

$C_{12}H_{19}O_2N_2Cl$ (258,7)	Ber.	C 55,68	H 7,48	N 10,85	Cl 13,75
	Gef.	„ 55,4	„ 7,5	„ 11,0	„ 13,5

α-Brom-γ-phenyl-n-buttersäure,
$C_6H_5.CH_2.CH_2.CHBr.CO_2H$

(*Aus α-Hydrazino-γ-phenyl-n-buttersäure*)

Die Hydrazinosäure wurde in Wasser suspendiert und solange Bromwasserstoffgas eingeleitet, bis alles gelöst war. Zu der wasserhellen Lösung wurde unter Eiskühlung Brom bis zur bleibenden schwachen Gelbfärbung zugegeben. Unter Stickstoffentwicklung fiel die gebildete Bromsäure als Öl aus. Das überschüssige Brom wurde mit schwefliger Säure weggenommen. Das so erhaltene schwere, gelbe Öl wurde mit Wasser gewaschen und i. V. getrocknet. Es besaß die von E. Fischer und Schmitz[1]) angegebenen Eigenschaften der α-Brom-γ-phenyl-n-buttersäure.

[1]) Ber. **39**, 2213 (1906).

Zur Rückverwandlung in α-Hydrazino-γ-phenyl-n-buttersäure wurden 0,8 g der erhaltenen Bromsäure (3 M. M.) mit 0,5 g Hydrazinhydrat (10 M. M.) und 10 ccm Alkohol fünf Stunden unter Rückfluß gekocht. Der weiße krystallinische Niederschlag, ein Gemisch von Hydrazinbromid und Diammoniumsalz der Hydrazinosäure, wurde in Wasser gelöst und tropfenweise mit verdünnter Salzsäure versetzt. Dabei schied sich die freie Hydrazinosäure als weißes Pulver ab. Durch Umkrystallisieren aus Wasser wurden silberglänzende, weiße Blättchen erhalten vom Schmp. 217° u. Zers. Ein Gemisch mit der aus dem Diammoniumsalz des Benzylbrenztraubensäurehydrazons dargestellten Säure zeigte den gleichen Schmelzpunkt. Ausbeute: 0,45 g entsprechend 77%.

Nitroso-α-hydrazino-γ-phenyl-n-buttersäure-äthylester,

$$C_6H_5.CH_2.CH_2.CH(N(NO).NH_2).CO_2C_2H_5$$

Fiel aus einer konz. wäßrigen Lösung des salzsauren Esters auf Zusatz von Natriumnitrit zunächst als Öl aus, das aber nach längerem Stehen in Eis fest wurde, und krystallisierte aus warmem Wasser in langen, farblosen, glänzenden Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem Wasser, schwer in kaltem. Gibt mit Eisenchlorid Violettfärbung. Schmp. 48°.

0,1 g Subst.: 0,2100 g CO_2, 0,0620 g H_2O. — 0,1 g Subst.: 14,4 ccm N (18°, 763 mm).

$C_{12}H_{17}O_3N_3$ (251)	Ber.	C 57,40	H 6,85	N 16,71
	Gef.	„ 57,4	„ 6,9	„ 16,6

α-Amino-γ-phenyl-n-buttersäure,

$$C_6H_5.CH_2.CH_2.CH(NH_2).CO_2H$$

Wurde in Form ihres Äthylesters durch langsames Erhitzen des Nitrosoesters im Ölbad auf 115—120° unter stürmischer Entwicklung von Stickoxydul erhalten und ging unter 16 mm Druck bei 161—162° als farbloses Öl über. Dieses wurde mit Äther aufgenommen und Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Dabei fiel das Hydrochlorid des Aminoesters als

feines, weißes Krystallpulver aus. Das Salz löst sich ziemlich leicht in kaltem Wasser. Schmp. 121—123° u. Zers.

0,1 g Subst.: 5,1 ccm N (16°, 766 mm); 0,1 g Subst.: 0,0555 g AgCl.

$C_{12}H_{15}O_2NCl$ (243,5) Ber. N 5,75 Cl 14,56 Gef. N 6,0 Cl 14,7.

Zur Verseifung wurde der aus 2,5 g Nitrosoester erhaltene rohe Aminoester mit 30 ccm Wasser 3 Stunden unter Rückfluß gekocht. Das Öl ging bis auf eine geringe harzige Verunreinigung in Lösung. Aus dem Filtrat fiel beim Erkalten die freie Aminosäure in kleinen, warzenförmigen Aggregaten aus. Sie wurde aus heißem Wasser umkrystallisiert. Ausbeute: 1,5 g oder 84 %. Schmp. bei raschem Erhitzen 292—293°; Knoop und Hössli[1]) fanden für die auf anderem Weg dargestellte Säure den Schmp. 293—295°.

0,1 g Subst.: 6,9 ccm N (18°, 766 mm).

$C_{10}H_{13}O_2N$ (179) Ber. N 7,82 Gef. N 8,0

α-Azido-γ-phenyl-n-buttersäure, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHN_3 \cdot CO_2H$

Der Nitrosoester wurde mit der zehnfachen Menge 5%iger Schwefelsäure einige Zeit auf dem Wasserbad erwärmt, der gebildete Azidoester mit Wasserdampf überdestilliert und im Vakuum fraktioniert. Siedepunkt 172—173° bei 16 mm. Die Substanz wurde durch mehrstündiges Rühren mit 40%iger Natronlauge verseift. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure fiel die freie Azidosäure als Öl aus, das in Wasser unlöslich, in Äther dagegen leicht löslich war und weder in einer Kältemischung noch bei längerem Stehen im Vakuum fest wurde.

Ammoniumsalz. Schied sich aus der Lösung der Azidosäure in Ammoniak beim Eindunsten in durchsichtigen, glänzenden Blättchen ab. Schmp. 118—120°.

0,1 g Subst.: 0,1987 g CO_2, 0,0570 g H_2O. — 0,1 g Subst.: 21,0 ccm N (13°, 764 mm).

$C_{10}H_{14}O_2N_4$ (222)	Ber. C 54,08	H 6,36	N 25,24
	Gef. „ 54,2	„ 6,4	„ 24,9

Silbersalz. Fiel aus der wäßrigen Lösung des Ammoniumsalzes mit Silbernitrat als weißes Pulver aus. Das trockne

[1]) Ber. **39**, 1479 (1906).

Salz wurde beim Reiben stark elektrisch. Beim raschen Erhitzen explodierte es.

0,2 g Subst.: 0,0641 g Ag.

$C_{10}H_{10}O_2N_3Ag$ (336) Ber. Ag 32,15 Gef. Ag 32,1

IV. α-Hydrazino-β-phenyl-n-buttersäure

[Bearbeitet von Erwin Köster[1])]

Die erforderliche α-Brom-β-phenyl-n-buttersäure wurde im wesentlichen nach den Angaben von E. Fischer und Schmitz[2]) dargestellt. Das dazu nötige Äthylbenzol wurde nach Radziewanowsky[3]) aus Äthylbromid, Benzol und Aluminiumchlorid bereitet; durch immer erneuten Abbau der bei der Destillation zurückbleibenden höher alkylierten Benzole mit Aluminiumchlorid konnten wir die Ausbeute von 71% bis 80% steigern. Das Äthylbenzol wurde darauf nach Schramm[4]) durch Chlorieren im Sonnenlicht in α-Chloräthylbenzol übergeführt und analog auch α-Bromäthylbenzol gewonnen. Bei der Umsetzung des letzteren mit Natriummalonester verwandten wir das Doppelte der berechneten Menge Malonester[5]). Wir erhielten so bis 70% sek. Phenäthylmalonester, während das Chlorid unter den gleichen Bedingungen nur 50—60% lieferte. Sdp.: 175—178° bei 10 mm; E. Fischer und Schmitz fanden 185—187° bei 24 mm.

Zur Verseifung wurde der sek. Phenäthylmalonester kurze Zeit mit einem geringen Überschuß ($2^1/_4$ Mol.) heißer 40%iger Kalilauge geschüttelt, wobei die anfängliche Emulsion plötzlich unter starker Erwärmung zu einem festen Krystallbrei des Dikaliumsalzes erstarrte. Bei der Abscheidung der freien Säure ist ein erheblicher Überschuß an Mineralsäure nötig, da sonst das in Wasser schwerlösliche Monokaliumsalz der sek. Phenäthyl-malonsäure in weißen Blättchen ausfällt.

0,231 g Subst.: 0,0796 g K_2SO_4.

$C_{11}H_{11}O_4K$ (246) Ber. K 15,85 Gef. K 15,5.

Zur Gewinnung der Säure selbst wurde der bei der Verseifung erhaltene Krystallbrei des Dikaliumsalzes unter Küh-

[1]) Vgl. Erwin Köster, Inaug.-Diss. Köln, 1921. Ungedruckt.
[2]) Ber. 39, 354, 2208 (1906). [3]) Ber. 27, 3235 (1894).
[4]) Monatsh. Chem. 8, 105 (1887).
[5]) Vgl. Leuchs, Ber. 44, 1507 (1911).

lung mit Eis mit 20%iger Salzsäure stark übersättigt und dann bis zur Lösung auf 50—60° erwärmt. Beim Erkalten fiel Phenäthylmalonsäure in weißen Krystallen aus, die abgesaugt und mit kaltem Wasser gewaschen wurden. Schmp. 141—142°; E. Fischer und Schmitz fanden 142—144° (korr.).

Die durch Bromierung in ätherischer Lösung erhaltene Bromphenäthylmalonsäure blieb stets als dicker Sirup zurück. Bei der nachfolgenden Abspaltung von Kohlendioxyd durch Erhitzen im Vakuum auf 120—140° muß die Säure völlig wasserfrei sein, da sonst Zersetzung unter Entwicklung von Bromwasserstoff eintritt. Die erhaltene Bromphenylbuttersäure erstarrte beim Erkalten und schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Benzol, wie angegeben, bei 188°.

α-Hydrazino-β-phenyl-n-buttersäure,

$$CH_3 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(NH \cdot NH_2) \cdot CO_2H$$

36,5 g α-Brom-β-phenyl-n-buttersäure (150 M. M.) wurden in 75 ccm absol. Alkohol gelöst, mit 22,5 g Hydrazinhydrat (450 M. M.) versetzt und am Rückflußkühler gekocht. Nach etwa 4 Stunden begann die Abscheidung eines krystallinischen Niederschlages, der sich nach weiterem Erhitzen nicht mehr vermehrte. Nach dem Abkühlen in einer Kältemischung wurde das Produkt abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Aus dem alkoholischen Filtrat wurde durch Einengen noch eine weitere Menge gewonnen. Zur Abscheidung der Hydrazinosäure wurde das gesamte Produkt in der eben nötigen Menge stark verdünnter Salzsäure gelöst, filtriert und das Filtrat mit Sodalösung neutralisiert. Dabei fiel die in kaltem Wasser schwer lösliche Hydrazinosäure in schönen, glänzenden, weißen Blättchen aus. Schmp. 214—215° unter Zersetzung. Ausbeute: 13 g entsprechend 45% d. Th. Zur Analyse wurde die Substanz aus viel heißem Wasser umkrystallisiert; sie schmolz danach bei 216°.

0,1, 0,1 g Subst.: 0,2255, 0,2258 g CO_2, 0,066, 0,0657 g H_2O. — 0,1 g Subst.: 12,9 ccm N (25°, 757 mm).

$C_{10}H_{14}O_2N_2$ (194).	Ber. C 61,85	H 7,22	N 14,43
	Gef. „ 61,5, 61,6	„ 7,4, 7,4	„ 14,3

Ammoniumsalz. Beim Eindunsten einer ammoniakalischen Lösung der Hydrazinosäure im Exsiccator wurde ein krystallinischer Rückstand erhalten, der beim Übergießen mit Natronlauge wohl noch merkbar Ammoniak entwickelte, aber bei der Analyse bedeutend zu wenig Stickstoff lieferte.

0,1 g Subst.: 13,6 ccm N (14°, 760 mm).

$C_{10}H_{17}O_2N_3$ (211) Ber. N 19,90 Gef. N 15,9

Hydrochlorid. Hinterblieb beim Eindunsten einer Lösung der Hydrazinosäure in verdünnter Salzsäure i. V. über Kali und Schwefelsäure in schönen Nadeln und wurde aus wenig Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 172—173° u. Zers. In Wasser spielend, in warmem Alkohol leicht, in kaltem schwerer löslich.

0,1 g Subst.: 11,0 ccm N (22°, 762 mm). — 0,1 g Subst.: 0,061 g AgCl.

$C_{10}H_{15}O_2N_2Cl$ (230,5) Ber. N 12,14 Cl 15,40 Gef. N 12,4 Cl 15,1

o-Oxybenzalverbindung. Fiel aus einer mit Salzsäure angesäuerten wäßrigen Lösung der Hydrazinosäure beim Schütteln mit Salicylaldehyd als weißer, flockiger Niederschlag aus und wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. Schmp. 132 bis 133° u. Zers.

0,1, 0,1 g Subst.: 0,2501, 0,2503 g CO_2, 0,0536, 0,0547 g H_2O. — 0,1 g Subst.: 8,5 ccm N (23°, 756 mm).

$C_{17}H_{18}O_3N_2$ (298) Ber. C 68,45 H 6,04 N 9,40
Gef. „ 68,2 68,3 „ 6,0, 6,1 „ 9,5

Die analog aus der Hydrazinosäure und Benzaldehyd gewonnene Benzalverbindung schmolz unscharf bei 107° und zersetzte sich beim Aufbewahren rasch unter Braunfärbung und Verschmierung.

Salzsaurer Methylester. 9,7 g Hydrazinosäure (50 M. M.) wurden mit 100 ccm methylalkoholischer Salzsäure $^1/_2$ Stunde am Rückflußkühler gekocht. Nachdem die Hauptmenge des Alkohols abdestilliert war, wurde der Rest i. V. über Kali und Schwefelsäure entfernt. Der salzsaure Methylester hinterblieb als gelblicher, krystalliner Rückstand, der in Wasser, Alkohol und Benzol sehr leicht, in Äther weniger löslich war. Zur Analyse wurde die Substanz mit Äther gründlich gewaschen und die weißen Krystalle i. V. getrocknet. Ausbeute: 9 g entsprechend 75%. Schmp. 58—60°.

0,151 g Subst.: 0,2980 g CO_2, 0,0960 g H_2O. — 0,154 g Subst.: 14,9 ccm N (15°, 766 mm).

$C_{11}H_{17}O_2N_2Cl$ (244,5)	Ber.	C 53,98	H 6,95	N 11,45
	Gef.	„ 53,8	„ 7,1	„ 11,4

Der analog dargestellte salzsaure Äthylester bildete einen zähen gelblichen Sirup, der weder beim Abkühlen in einer Kältemischung, noch nach wochenlangem Aufbewahren im Exsiccator fest wurde.

Nitroso-α-hydrazino-β-phenyl-n-buttersäure-methylester,

$$CH_3.CH(C_6H_5).CH.CO_2CH_3$$
$$\quad\quad\quad

0,1 g Subst.: 5,5 ccm N (15°, 760 mm).

$C_{11}H_{16}O_2N_2Cl$ (229,5) Ber. N 6,11 Gef. N 6,4

Zur Verseifung wurde obiger Aminoester mit der 25-fachen Menge Wasser 6 Stunden unter Rückfluß gekocht. Bis auf geringe harzige Zersetzungsprodukte ging alles in Lösung. Aus dem klaren Filtrat schied sich nach dem Einengen i. V. α-Amino-β-phenyl-n-buttersäure krystallinisch ab. Das Rohprodukt wurde in wenig warmem Alkohol gelöst und die Lösung mit Äther gefällt. Schmp. 235°, der nach abermaligem Umkrystallisieren aus wenig heißem Wasser auf 239° stieg. E. Fischer und Schmitz[1]) fanden für die auf anderem Wege dargestellte reine Säure einen Schmelzpunkt von 247—252°. Da die Substanz 1 Mol. Krystallwasser enthält, das beim Erhitzen über 80° i. V. entweicht, so wurde sie zur Analyse bei 100° i. V. getrocknet.

0,099 g Subst.: 0,244 g CO_2, 0,063 g H_2O. — 0,106 g Subst.: 7,1 ccm N (14°, 758 mm).

$C_{10}H_{13}O_2N$ (179)	Ber.	C 67,04	H 7,26	N 7,82
	Gef.	„ 67,2	„ 7,1	„ 7,8

Wegen der Abweichung im Schmelzpunkt wurde die Aminosäure zum Vergleich auch nach den Angaben von E. Fischer und Schmitz aus α-Brom-β-phenyl-n-buttersäure durch Erhitzen mit wäßrigem Ammoniak dargestellt. Die aus wenig heißem Wasser umkrystallisierte Substanz schmolz beim Einführen in den auf 220° vorgewärmten Schmelzpunktapparat bei 244—245° (unkorr.), also wohl übereinstimmend mit den auf den korrigierten Schmelzpunkt sich beziehenden Angaben der genannten Autoren.

Zur Charakterisierung der Aminosäure wurde noch durch Lösen in verdünnter Salzsäure und Eindunsten im Exsiccator das Hydrochlorid dargestellt, das bei 198° schmolz.

0,148 g Subst.: 8,0 ccm N (14°, 760 mm).

$C_{10}H_{14}O_2NCl$ (215,5) Ber. N 6,51 Gef. N 6,3

α-Azido-β-phenyl-n-buttersäure, $CH_3.CH(C_6H_5).CHN_3.CO_2H$

Der Nitrosomethylester wurde mit der 10 fachen Menge 10%iger Schwefelsäure im Wasserdampfstrom destilliert. Dabei

[1]) Ber. **39**, 355, 2210 (1906).

ging α-Azido-β-phenyl-n-buttersäure-methylester als farbloses Öl über, das mit Äther aufgenommen wurde und nach dem Abdampfen des Äthers schwach gelb gefärbt zurückblieb. Der rohe Azidoester wurde mit überschüssiger 20%iger Natronlauge bis zur Lösung geschüttelt und die klare Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Dabei fiel α-Azido-β-phenyl-n-buttersäure als Öl aus, das auch nach langem Stehen im Exsiccator nicht krystallisierte.

Ammoniumsalz. Hinterblieb beim Eindunsten einer ammoniakalischen Lösung der Azidosäure im Exsiccator in schönen, weißen Blättchen, die in Alkohol leicht, in Äther schwer löslich waren. Schmp. 144°.

0,101 g Subst.: 0,1990 g CO_2, 0,0590 g H_2O. — 0,109 g Subst.: 23,5 ccm N (15°, 764 mm).

$C_{10}H_{14}O_2N_4$ (222)	Ber.	C 54,05	H 6,30	N 25,22
	Gef.	„ 53,8	„ 6,5	„ 25,3

Die wäßrige Lösung des Ammoniumsalzes gab mit Bleinitratlösung einen weißen, krystallinischen Niederschlag des Bleisalzes und analog mit Kupfersulfatlösung eine grünliche Fällung des Kupfersalzes; Barium- und Calciumsalze lieferten dagegen mit der Ammoniumsalzlösung keine Niederschläge.

Silbersalz. Fiel aus der wäßrigen Lösung des Ammoniumsalzes mit Silbernitrat aus. Das Salz zersetzte sich im Tageslicht langsam. In der Flamme erhitzt, verpuffte es.

0,099 g Subst.: 0,034 g Ag.

$C_{10}H_{10}O_2N_3Ag$ (312)	Ber.	Ag 34,61	Gef. Ag 34,3

V. α-Hydrazino-δ-phenyl-n-valeriansäure

[Bearbeitet von Viktor Binet[1]]

Zunächst wurde nach den Angaben von Liebermann[2]) und J. Thiele und Meisenheimer[3]) aus Zimtaldehyd, Malonsäure und Eisessig Cinnamyliden-malonsäure dargestellt und diese nach der Vorschrift von Borsche[4]) katalytisch zu Tetrahydro-cinnamyliden-malonsäure hydriert; nur benutzten

[1]) Vgl. Viktor Binet, Inaug.-Diss. Köln 1922. Ungedruckt.
[2]) Ber. **28**, 1439 (1895).
[3]) Ann. Chem. **306**, 252 (1899).
[4]) Ber. **45**, 622 (1912).

wir dabei an Stelle von kolloidalem Palladium Palladiumchlorür und Gummi arabicum[1]). Die Tetrahydro-cinnamyliden-malonsäure wurde darauf in ätherischer Lösung nach v. Braun und Kruber[2]) bromiert und die gebromte Säure durch Erhitzen in α-Brom-δ-phenyl-n-valeriansäure übergeführt, die die angegebenen Eigenschaften besaß. Schmp. 85°.

α-Hydrazino-δ-phenyl-n-valeriansäure,

$$C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.\underset{\displaystyle NH.NH_2}{\underset{|}{CH}}.CO_2H$$

Eine Lösung von 18,2 g Hydrazinhydrat (360 M. M.) in 36 ccm warmem absolutem Alkohol wurde mit einer alkoholischen Lösung von 30,8 g α-Brom-δ-phenyl-n-valeriansäure (120 M. M.) versetzt und das Gemisch noch $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die ausgeschiedene gelblich-weiße, krystallinische Masse, ein Gemisch von Hydrazinosäure und Hydrazinbromid, abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und i. V. getrocknet. Das Produkt (25 g) wurde in der gerade ausreichenden Salzsäure gelöst und mit Soda genau neutralisiert. Dabei fiel die in kaltem Wasser sehr schwer lösliche Hydrazinosäure in weißen, glänzenden Blättchen aus. Ausbeute: 10 g entsprechend 41%. Zur Analyse wurden 0,5 g Hydrazinosäure in 110 ccm siedenden Wassers gelöst; an der Oberfläche bildeten sich dabei braune Flöckchen, von denen abfiltriert wurde. Beim Erkalten des Filtrats schieden sich 0,2 g in schwach gelben, dünnen Nadeln wieder aus. Schmelzpunkt 169—172° u. Zers.

0,1206 g Subst.: 0,2797 g CO_2, 0,0846 g H_2O. — 0,1320 g Subst.: 15,6 ccm N (17°, 760 mm).

$C_{11}H_{16}O_2N_2$ (166,1)	Ber.	C 63,42	H 7,74	N 13,46
	Gef.	„ 63,3	„ 7,8	„ 13,6

Titration. 0,1071 g Substanz wurden unter Zusatz einiger Tropfen Phenolphthaleinlösung in Wasser suspendiert, unter fortwährendem Rühren $^1/_{10}$ n-NaOH bis zur völligen Lösung und bleibenden Rotfärbung zufließen gelassen und dann mit $^1/_{10}$ n-H_2SO_4 zurücktitriert.

$^1/_{10}$ n-NaOH	Ber.	5,14 ccm	Gef. 5,4 ccm

[1]) Vgl. Skita, Ber. 42, 1630 (1909).
[2]) Ber. 45, 388 (1912).

Hydrochlorid. Schied sich beim Eindunsten einer Lösung der Hydrazinosäure in verdünnter Salzsäure im Vakuumexsiccator über Kali und Schwefelsäure in schönen, gelblich-weißen Nadeln aus. Löslich in Wasser, aber sehr schwer in Alkohol und Äther. Schmp. 132—135°.

0,1350 g Subst.: 13,3 ccm N (19°, 757 mm). — 0,1984 g Subst.: 0,1150 g AgCl.

$C_{11}H_{17}O_2N_2Cl$ (244,68) Ber. N 11,45 Cl 14,49 Gef. N 11,2 Cl 14,3

Die Hydrazinosäure spaltete auch bei 5-stündigem Kochen mit der 10-fachen Menge 10%iger Salzsäure kein Hydrazinsalz ab.

Benzalverbindung. Wurde in der gewöhnlichen Weise aus der Hydrazinosäure und Benzaldehyd dargestellt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 109—112°. Löslich in Alkohol, Benzol und in Natronlauge, unlöslich in Wasser und Ligroin. Färbte sich nach einigen Tagen schwach gelblich.

0,1305 g Subst.: 10,8 ccm N (21°, 762 mm).

$C_{18}H_{20}O_2N_2$ (296,27) Ber. N 9,45 Gef. N 9,6

o-Oxybenzalverbindung. Entstand analog aus der Hydrazinosäure und Salicylaldehyd und wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Die Substanz ist schwach gelblich gefärbt und im Gegensatz zur Benzalverbindung beim Aufbewahren beständig. Schmp. 112—113°.

0,1266 g Subst.: 10 ccm N (21°, 762 mm).

$C_{18}H_{20}O_3N_2$ (312,27) Ber. 8,97 Gef. N 9,2

Diacetylverbindung. Die Hydrazinosäure wurde mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad erhitzt und dann die gebildete Essigsäure i. V. abdestilliert. Der Rückstand wurde mehrmals mit absolutem Alkohol angerieben und so die klebrigen Beimengungen entfernt. Schmp. 135° u. Zers. Löslich in absolutem Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Benzol und unlöslich in Äther und Benzin.

0,1794 g Subst.: 15,5 ccm N (18°, 708 mm).

$C_{15}H_{20}O_4N_2$ (292,26) Ber. N 9,59 Gef. N 9,8

Dibenzoylverbindung. Eine Lösung der Hydrazinosäure in verdünnter Natronlauge wurde mit überschüssigem

Benzoylchlorid einige Zeit geschüttelt. Die ausgeschiedenen braunen Flöckchen wurden abfiltriert und das alkalische Filtrat mit Salzsäure angesäuert. Die Benzoylverbindung fiel in etwas klebrigen Klumpen aus. Durch Verreiben im Mörser und mehrmaliges Waschen mit verdünnter Salzsäure wurde das Produkt fest. Die beigemengte Benzoesäure wurde mit kaltem Äther ausgezogen und die ungelöst bleibende Benzoylverbindung aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Kleine, seidenglänzende Nädelchen vom Schmp. 139—141°.

0,1347 g Subst.: 0,3564 g CO_2, 0,0650 g H_2O. — 0,1550 g Subst.: 9,5 ccm N (18°, 751 mm).

$C_{25}H_{24}O_4N_2$ (416,34)	Ber.	C 72,08	H 5,81	N 6,73
	Gef.	„ 72,2	„ 5,4	„ 6,9

Die salzsauren Methyl- und Äthylester wurden in der üblichen Weise durch Kochen der Hydrazinosäure mit alkoholischer Salzsäure dargestellt, konnten aber nur in Form dicker, bräunlicher Sirupe erhalten werden, die weder beim Abkühlen noch bei wochenlangem Stehen im Exsiccator erstarrten. Sie wurden nicht näher untersucht.

VI. α-Hydrazino-ε-phenyl-n-capronsäure

[Bearbeitet von Hans Wasserfuhr[1])]

Diammoniumsalz des Benzal-brenztraubensäure-hydrazons,

$$C_6H_5.CH:CH.C(=N.NH_2).CO_2H,\ N_2H_4$$

8,8 g rohe Benzalbrenztraubensäure (50 M.M.), die nach den Angaben von Erlenmeyer jun.[2]) dargestellt war, wurden in 30 ccm Alkohol gelöst, 5 g Hydrazinhydrat (100 M.M.) zugefügt und kurz aufgekocht. Beim Eindunsten der alkoholischen Lösung i. V. schied sich das Hydrazon-diammoniumsalz in weißen Krystallen ab. Diese schmolzen, aus wenig Alkohol umkrystallisiert, bei 92°. Ausbeute: 10 g oder 95% d. Th.

---

[1]) Vgl. Hans Wasserfuhr, Inaug.-Diss. Köln 1929. Druck von Robert Noske, Borna-Leipzig, 1930.

[2]) Ber. **36**, 2527 (1903).

Das Salz ist stark hygroskopisch, löst sich leicht in Wasser, dagegen schwer in Alkohol.

0,1563 g Subst.: 33,6 ccm N (18°, 762 mm).

$C_{10}H_{14}O_2N_4$ (222,14) Ber. N 25,23 Gef. N 25,3

Zur Überführung in das freie Hydrazon wurden 4,4 g Diammoniumsalz (20 M. M.) in 30 ccm Wasser gelöst und unter Kühlung und Umrühren mit konz. Salzsäure versetzt. Das Hydrazon fiel in gelben Flocken aus, die sofort abgesaugt, mit Wasser gewaschen und i. V. getrocknet wurden. Schmp. 84° u. Zers. Ausbeute: 3,5 g oder 93% d. Th.

0,1546 g Subst.: 19,2 ccm N (18°, 772 mm).

$C_{10}H_{10}O_2N_2$ (190,10) Ber. N 14,74 Gef. N 14,8

Aus der alkoholischen Lösung des Hydrazons schied sich auf Zusatz von Hydrazinhydrat beim Eindunsten i. V. obiges Diammoniumsalz vom Schmp. 92° wieder ab.

Versuch zur Darstellung des Azins. 4,4 g Diammoniumsalz wurden in 30 ccm Wasser gelöst und unter Kühlung und Umrühren mit konz. Salzsäure angesäuert. Es schied sich ein dunkelgelber, flockiger Niederschlag ab, der in organischen Lösungsmitteln leicht, in Wasser wenig löslich war und bei 133° u. Zers. schmolz. Nach den Analysen war die Substanz ein Gemisch von Hydrazon und Azin.

0,1510, 0,1505 g Subst.: 13,0 (20°, 763 mm), 12,8 (18°, 756 mm) ccm N.

Azin, $C_{20}H_{16}O_4N_2$ (348,14)	Ber. N 8,05	Gef. N 10,1, 9,9
Hydrazon, $C_{10}H_{10}O_2N_2$ (190,10)	„ „ 14,74	

α-Hydrazino-γ-phenyl-n-buttersäure,

$$C_6H_5.CH_2.CH_2.\underset{\displaystyle NH.NH_2}{\underset{|}{CH}}.CO_2H$$

11,1 g Diammoniumsalz des Benzalbrenztraubensäurehydrazons (50 M. M.) wurden in 50 ccm Wasser gelöst und mit 200 g 3%igem Natriumamalgam (entsprechend 130 M. M. Wasserstoff) 2 Tage lang bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die gelbe nach Ammoniak riechende Flüssigkeit wurde vom Quecksilber abfiltriert und aus dem Filtrat die gebildete Hydrazinosäure durch vorsichtiges Ansäuern mit Salzsäure

ausgefällt. Durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser wurden weiße Blättchen vom Schmp. 215—217° erhalten. Die Substanz war völlig identisch mit der nach S. 282 aus dem Hydrazondiammoniumsalz der Benzylbrenztraubensäure von Bellingen durch Reduktion dargestellten α-Hydrazino-γ-phenyl-n-buttersäure. Auch der Mischschmelzpunkt der auf den verschiedenen Wegen gewonnenen Säuren lag bei der gleichen Temperatur. Ausbeute: 6,5 g oder 67% d. Th.

Diammoniumsalz des Cinnamal-brenztraubensäure-hydrazons,

$$C_6H_5.CH:CH.CH:CH.C(=N.NH_2).CO_2H, N_2H_4$$

20,2 g rohe Cinnamalbrenztraubensäure, die nach Erlenmeyer jun.[1]) durch Kondensation von Zimtaldehyd und Brenztraubensäure in Gegenwart von Natronlauge dargestellt war, wurden in 150 ccm Alkohol gelöst und 10 g Hydrazinhydrat (200 M. M.) hinzugegeben. Unter starker Erwärmung wurde die Mischung zunächst dunkelbraun, hellte sich aber dann wieder auf, um plötzlich zu einem Brei gelber Nadeln zu erstarren. Durch Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol wurden weiche, schwach gelbe Nadeln vom Schmp. 125° u. Zers. erhalten. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 23 g oder 93% d. Th.

0,1334 g Subst.: 25,6 ccm N (19°, 766 mm).

$C_{12}H_{16}O_2N_4$ (248,16) Ber. N 22,58 Gef. N 22,6

Versuch zur Darstellung des Azins. Eine Lösung von 2,5 g Diammoniumsalz (10 M. M.) in 30 ccm Wasser wurde unter Kühlung mit 5 ccm konz. Salzsäure versetzt, der braunschwarze, flockige Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Schmp. 135—136°. Auch dieses Azin war durch Hydrazon verunreinigt.

0,1556, 0,1620 g Subst.: 11,8 (20°, 756 mm), 12,6 (19°, 759 mm) ccm N.

Azin, $C_{24}H_{20}O_4N_2$ (400,18) Ber. N 7,00
Hydrazon, $C_{12}H_{12}O_4N_2$ (216,11) „ „ 12,97
Gef. N 8,8, 9,1

[1]) Ber. **37**, 1319 (1904).

Versuche, das freie Hydrazon zu fassen, scheiterten, da selbst bei Anwendung 1%-iger Salzsäure und sofortigem Absaugen des Niederschlags sich schon Azin bildete.

α-Hydrazino-ε-phenyl-n-capronsäure,

$$C_6H_5.(CH_2)_4.\underset{\displaystyle NH.NH_2}{\underset{|}{CH}}.CO_2H, N_2H_4$$

24,8 g rohes Diammoniumsalz (100 M. M.) wurden mit 150 ccm Wasser und 500 g 3%-igem Natriumamalgam (entsprechend 325 M. M. Wasserstoff) unter öfterem Umschütteln 6 Stunden auf dem Wasserbad auf 60—70° erwärmt. Dabei trat Farbenumschlag von Dunkelgelb nach Hellgelb auf. Die stark nach Ammoniak riechende Lösung wurde vom Quecksilber abfiltriert und das Filtrat unter Eiskühlung mit Salzsäure bis zur schwachsauren Reaktion auf Lackmus angesäuert. Die Hydrazinosäure fiel als weißer, amorpher Körper aus. Ausbeute: 19 g oder 86% d. Th. Zur Lösung in heißem Wasser sind auf 1 g 150 ccm Wasser nötig; beim Erkalten scheidet sich die Hauptmenge in kleinen, weißen Nadeln vom Schmp. 157° wieder ab. In anderen Lösungsmitteln ist die Säure unlöslich.

0,1537, 0,1485 g Subst.: 0,3638, 0,3522 g CO_2, 0,1106, 0,1057 g H_2O. — 0,1519, 0,1645 g Subst.: 16,1 (20°, 774 mm), 17,6 (19°, 771 mm) ccm N.

(Gesättigte Verbindung), $C_{12}H_{18}O_2N_2$ (226,26)

Ber.	C 64,81	H 8,16	N 12,61
Gef.	„ 64,6, 64,7	„ 8,1, 8,0	„ 12,6, 12,7

(Eine Doppelbindung), $C_{12}H_{16}O_2N_2$ (220,14)

Ber.	C 65,43	H 7,23	N 12,73

(Zwei Doppelbindungen), $C_{12}H_{14}O_2N_2$ (218,13)

Ber.	C 66,02	H 6,47	N 12,85

Benzalverbindung. Wurde durch Schütteln einer mit Salzsäure angesäuerten wäßrigen Lösung der Hydrazinosäure mit Benzaldehyd in weißen Flocken erhalten und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Weiße Nädelchen vom Schmp. 124° u. Zers. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther, Alkohol und Chloroform, beim Erhitzen auch in Benzol und Toluol.

0,1519 g Subst.: 11,9 ccm N (20°, 760 mm).

$C_{19}H_{22}O_2N_2$ (310,19) Ber. N 9,03 Gef. N 9,1

o-Oxybenzalverbindung. Entstand analog aus der Hydrazinosäure durch Kondensation mit Salicylaldehyd und krystallisierte aus verdünntem Alkohol in schwach gelben Nädelchen vom Schmp. 120°.

0,1514 g Subst.: 11,3 ccm N (21°, 760 mm).

$C_{19}H_{22}O_3N_2$ (326,19) Ber. N 8,59 Gef. N 8,7

Diacetylverbindung. Fiel beim Eindunsten einer Lösung der Hydrazinosäure in der berechneten Menge Essigsäureanhydrid i. V. über Kali und Schwefelsäure in feinen, weißen Nädelchen aus und wurde aus Benzol umkrystallisiert. Schmp. 127°.

0,1522 g Subst.: 12,0 ccm N (19°, 774 mm).

$C_{16}H_{22}O_4N_2$ (306,19) Ber. N 9,15 Gef. N 9,4

Dibenzoylverbindung. Wurde durch Schütteln der Lösung der Hydrazinosäure in verdünnter Natronlauge mit Benzoylchlorid nach dem Ansäuern in weiß-gelben Flocken erhalten, die sich bald zu einer schmierigen Masse zusammenballten. Beim Lösen der beigemengten Benzoesäure in Äther blieb die Benzoylverbindung zunächst ölig zurück, wurde aber nach 1-tägigem Stehen mit Wasser fest. Schwach gelbes Pulver vom Schmp. 65°.

0,1500 g Subst.: 8,7 ccm N (22°, 762 mm).

$C_{26}H_{26}O_4N_2$ (430,22) Ber. N 6,51 Gef. N 6,7

Die salzsauren Methyl- und Äthylester, in üblicher Weise aus der Hydrazinosäure durch Kochen mit alkoholischer Salzsäure und Eindunsten i. V. über Kali und Schwefelsäure dargestellt, konnten nur in Form dicker, brauner Sirupe erhalten werden, die nicht zum Krystallisieren zu bringen waren.

Nitroso-α-hydrazino-ε-phenyl-n-capronsäure-äthylester,

$$C_6H_5.(CH_2)_4.\underset{\displaystyle N(NO).NH_2}{\underset{|}{CH}}.CO_2C_2H_5$$

Die Lösung des rohen salzsauren Äthylesters in der 10-fachen Menge Wasser wurde unter Eiskühlung tropfenweise mit einer konz. Lösung von Natriumnitrit versetzt. Unter

schwacher Gasentwicklung schied sich der Nitrosoester als bräunliches Öl ab, das mit Äther aufgenommen wurde und nach dem Abdunsten als nicht krystallisierendes dunkelbraunes Öl zurückblieb. Die Substanz gab in wäßrig-alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid die charakteristische Violettfärbung.

α-Amino-ε-phenyl-n-capronsäure, $C_6H_5.(CH_2)_4.CH(NH_2).CO_2H$

Der Nitrosoester wurde im Ölbad in einem Kölbchen langsam erhitzt. Nach Beendigung der Stickoxydulentwicklung hinterblieb ein dunkelbraunes Öl, das auch i. V. nicht unzersetzt destillierbar war und darum sofort durch Kochen mit verdünnter Kalilauge zur Aminosäure verseift wurde. Aus der gelben alkalischen Lösung schieden sich auf Zusatz von Salzsäure bis zur sauren Reaktion auf Lackmus und unter Eiskühlung bräunliche Flocken aus, die aus heißem Wasser in weißen Blättchen wiederkamen und bei 233—236° (unkorr.) schmolzen. Ausbeute: 50% d. Th. V. Braun und Kruber[1]), die die Aminosäure schon vor längerer Zeit auf anderem Wege darstellten, fanden einen Schmelzpunkt von 237—242°.

0,1485 g Subst.: 9,0 ccm N (22°, 756 mm).

$C_{12}H_{17}O_2N_2$ (207,14) Ber. N 6,77 Gef. N 7,0

α-Azido-ε-phenyl-n-capronsäure, $C_6H_5.(CH_2)_4.CHN_3.CO_2H$

Der Nitrosoester wurde mit der 20-fachen Menge 5%iger Schwefelsäure so lange erhitzt, bis eine herausgenommene Probe des Öls mit Eisenchlorid keine Violettfärbung mehr zeigte. Die saure Lösung wurde sodann von dem gebildeten öligen Azidoester abgegossen und dieser mehrmals mit Wasser gewaschen. Da er mit Wasserdampf schwer flüchtig war, wurde er sofort durch Schütteln mit 40%iger Natronlauge verseift. Aus der braunen alkalischen Lösung fiel beim Ansäuern mit Salzsäure die Azidosäure als braune, teigige Masse aus, die in Form ihres Silbersalzes analysiert wurde. Die rohe Azidosäure wurde dazu in Ammoniak gelöst, filtriert und die braune

[1]) Ber. 45, 391 (1912).

Lösung i. V. eingedunstet. Das als brauner glänzender Lack zurückbleibende Ammoniumsalz wurde mit Wasser aufgenommen, mit Tierkohle gekocht und die filtrierte Lösung mit Silbernitrat versetzt. Der grauweise, flockige Niederschlag des Silbersalzes wurde abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und unter Lichtabschluß i. V. getrocknet, da sich das Salz am Lichte leicht bräunt. Schmp. 111—112°.

0,1276 g Subst.: 0,0701 g Ag.

$C_{12}H_{14}O_2N_3Ag$ (340,01) Ber. Ag 31,76 Gef. Ag 32,2

VII. Hydrazino-α-naphthyl-essigsäure

[Bearbeitet von Heinz Beck[1])]

Die erforderliche α-Naphthyl-glyoxylsäure wurde durch Oxydation von reinem α-Naphthyl-methyl-keton dargestellt. Letzteres wurde nach den Angaben von Caille[2]) folgendermaßen gewonnen:

256 g Naphthalin (2 M.) wurden in Schwefelkohlenstoff gelöst und 78,5 g Acetylchlorid (1 M.) hinzugefügt. Die Lösung wurde auf 0° abgekühlt und allmählich 267 g Aluminiumchlorid 2 M.) eingetragen. Die Temperatur wurde 24 Stunden auf 0° gehalten. Das Reaktionsgemisch nahm zuerst eine gelbe, später eine dunkelgrüne Farbe an. Das ausgefallene Additionsprodukt wurde mit mit Salzsäure angesäuertem Eiswasser zersetzt, die grüne Schwefelkohlenstofflösung von der wäßrigen Schicht getrennt und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs wurde das ausgeschiedene Naphthalin abgenutscht und das Filtrat unter gewöhnlichem Druck destilliert. Dabei ging zuerst der Rest des Naphthalins, dann bei 296—298° das gebildete Keton über. Dieses wurde zur völligen Reinigung nochmals i. V. destilliert: Sdp. 160° bei 15 mm. Ausbeute: 59,5 g entsprechend 35% d. Th. Das Keton war reines α-Naphthylmethylketon. Das daraus dargestellte Pikrat schmolz, wie angegeben, bei 116°; beim Kochen des Ketons mit verdünnter Salpetersäure entstand ferner nur α-Naphthoesäure vom Schmp. 160°.

---

[1]) Vgl. Heinz Beck, Inaug.-Diss. Köln, 1926. Druck von Franz Malmberg, Stettin 1927.

[2]) Compt. rend. **153**, 393 (1911).

Das Keton wurde darauf mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung zu α-Naphthyl-glyoxylsäure oxydiert. Die Ausbeute hängt sehr von der Temperatur ab. Das beste Ergebnis lieferte folgende Versuchsanordnung: 30 g Keton wurden in 300 ccm Wasser suspendiert und unter dauerndem Rühren eine 40—50° warme Lösung von 55 g Kaliumpermanganat und 27 g Ätzkali in 600—700 ccm Wasser innerhalb von 20 Minuten zufließen gelassen. Die Temperatur darf dabei nicht über 30—35° steigen. Nach dem Zusatz des Permanganats wurde die Mischung noch 10 Minuten durchgerührt und dann der gebildete Braunstein sofort abgesaugt. Das Filtrat wurde mit Salzsäure angesäuert, wobei die Hauptmenge der α-Naphthyl-glyoxylsäure sich als gelbes Öl ausschied. Dieses wurde von der wäßrigen Lösung getrennt und der Rest der Ketosäure mittels Äther ausgezogen. Ausbeute: bis 18 g oder 51% d. Th. Nach längerem Stehen im Exsiccator schieden sich aus dem dickflüssigen Öl Krystalle aus vom Schmp. 105°; Rousset[1]) fand für die auf anderem Weg dargestellte Säure den Schmelzpunkt 107—108°.

Diammoniumsalz
des α-Naphthyl-glyoxylsäure-hydrazons,

$$C_{10}H_7.C(CO_2H,N_2H_4)=N.NH_2$$

20 g rohe Ketosäure wurden in 40 ccm absolutem Alkohol gelöst und eine Lösung von 12,5 g Hydrazinhydrat (250 M. M.) in 20 ccm absolutem Alkohol hinzugefügt. Die Mischung erwärmte sich, und beim Erkalten schied sich eine reichliche Menge feiner Nadeln aus. Diese wurden abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 11,4 g oder 46% d. Th. Aus heißem absolutem Alkohol krystallisierte das Salz beim Erkalten in weißen Nadeln. Schmp. 188° nach vorheriger Gelbfärbung. In Wasser spielend, in kaltem Alkohol schwer, in siedendem leicht löslich.

0,1440 g Subst.: 0,3094 g CO_2, 0,0746 g H_2O. — 0,1006 g Subst.: 19,6 ccm N (17°, 759 mm).

$C_{12}H_{14}O_2N_4$ (246,21)	Ber.	C 58,51	H 5,73	N 22,76
	Gef.	„ 58,6	„ 5,8	„ 22,9

[1]) Bull. Soc. chim. France [3] **17**, 302 (1897).

Azin der α-Naphthyl-glyoxylsäure,

$$C_{10}H_7.C:N.N:C.C_{10}H_7$$
$$\quad\quad|\quad\quad\quad|$$
$$\quad CO_2H\quad\quad CO_2H$$

4,9 g Diammoniumsalz des Hydrazons (20 M. M.) wurden in 70 ccm Wasser gelöst und mit Salzsäure angesäuert. Der ausfallende klebrige Körper erstarrte nach dem Abgießen der sauren Lösung bei öfterem Durchrühren mit Wasser. Das feste, gelbe Produkt wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 3,8 g oder 95 % d. Th. Durch Umkrystallisieren aus viel heißem Wasser wurden schöne, gelbe Krystalle erhalten. Schmp. 160—162° u. Zers. Die Substanz reagiert auf Lackmuspapier sauer und wird von Sodalösung leicht aufgenommen; mit Salzsäure fällt sie aus der sodaalkalischen Lösung wieder aus.

0,1202 g Subst.: 0,3200 g CO_2, 0,0446 g H_2O. — 0,1422 g Subst.: 8,7 ccm N (18°, 757 mm).

$C_{24}H_{16}O_4N_2$ (396,24)	Ber.	C 72,71	H 4,07	N 7,07
	Gef.	„ 72,6	„ 4,2	„ 7,1

Hydrazo-α-naphthyl-essigsäure,

$$C_{10}H_7.CH.NH.NH.CH.C_{10}H_7$$
$$\quad\quad|\quad\quad\quad\quad|$$
$$\quad CO_2H\quad\quad\quad CO_2H$$

3,9 g obigen Azins (10 M. M.) wurden mit 50 ccm Wasser und 120 g 2,3 %igem Natriumamalgam (entsprechend 60 M. M. Wasserstoff) unter öfterem Umschütteln 2 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die braune Lösung wurde vom Quecksilber getrennt und allmählich mit Salzsäure versetzt. Eine geringe Menge einer zuerst ausfallenden harzartigen Substanz wurde abfiltriert. Aus dem Filtrat schied sich mit weiterer Salzsäure bis zur schwachsauren Reaktion auf Kongo Hydrazonaphthylessigsäure als weißgelber, flockiger Niederschlag aus. Ausbeute: 2,4 g oder 48 % d. Th. Die Substanz ist sowohl in Soda als auch in Mineralsäuren leicht löslich, in Wasser, Alkohol und Äther ganz unlöslich. Schmp. 186—188° u. Zers. Die Analysen wurden mit dem Rohprodukt ausgeführt, da sich die Verbindung nicht umkrystallisieren ließ.

0,1190 g Subst.: 0,3090 g CO_2, 0,0650 g H_2O. — 0,1932 g Subst.: 10,9 ccm N (19°, 762 mm).

$C_{24}H_{20}O_4N_2$ (400,27)	Ber. C 71,98	H 5,04	N 7,00
	Gef. „ 70,8	„ 6,1	„ 6,1

Zur Überführung in den Äthylester wurde die Hydrazosäure mit absoluter alkoholischer Salzsäure unter Rückfluß gekocht und die Lösung im Exsiccator zur Trockne eingedunstet. Die erhaltene braune halbfeste Masse wurde mit Alhohol aufgenommen und mit Sodalösung versetzt. Dabei schied sich der Äthylester als dickflüssiges, braunes Öl aus, das nicht zum Erstarren zu bringen war. Versuche, aus dem öligen Ester ein festes Amid oder Hydrazid zu erhalten, führten gleichfalls zu keinem Ergebnis.

Hydrazino-α-naphthyl-essigsäure,

$$C_{10}H_7.CH(NH.NH_2).CO_2H$$

Eine Lösung von 4,9 g Hydrazon-diammoniumsalz (20 M. M.) in 150 ccm Wasser wurde mit 100 g 2,3%igem Natriumamalgam (entsprechend 50 M. M. Wasserstoff) 16 Stunden unter öfterem Umschütteln stehen gelassen. Nach der Trennung vom Quecksilber wurde die alkalische Lösung im Laufe von 1 Stunde tropfenweise mit verdünnter Salzsäure versetzt, der sich zunächst abscheidende harzartige Niederschlag abfiltriert und schließlich bis zur Reaktion auf Kongo angesäuert. Nach mehrstündigem Stehen in Eis und kräftigem Reiben fiel Hydrazinonaphthylessigsäure als amorpher Niederschlag aus. Ausbeute: 2 g oder 46% d. Th. Schmp. 181°, doch trat schon vorher bei 175—176° Dunkelfärbung ein. Ein Teil Säure erfordert etwa 400 Teile kochenden Wassers zur Lösung. Trotz vieler Versuche gelang es nicht, aus der heißen wäßrigen Lösung durch Abkühlen die Säure in Krystallen zu erhalten. In Alkohol und Äther ist die Substanz unlöslich, in Aceton dagegen spielend löslich. Die nachfolgenden Analysen wurden mit dem Rohprodukt ausgeführt.

0,1022 g Subst.: 0,2466 g CO_2, 0,0556 g H_2O. — 0,1674 g Subst.: 19,2 ccm N (18°, 757 mm).

$C_{12}H_{12}O_2N_2$ (216,16)	Ber. C 66,65	H 5,60	N 12,96
	Gef. „ 65,8	„ 6,1	„ 13,4

Hydrochlorid. Fiel aus einer heißen Lösung der Hydrazinosäure in einer Mischung gleicher Raumteile konz. Salzsäure und Wasser beim Erkalten in schönen Nadeln aus und wurde aus der Lösung in absolutem Alkohol mit Äther umgefällt. Schmp. 194°. In Wasser spielend, in Alkohol schwerer löslich.

0,1036 g Subst.: 9,9 ccm N (18°, 757 mm). — 0,1520 g Subst.: 0,0857 g AgCl.

$C_{12}H_{13}O_2N_2Cl$ (252,63) Ber. N 11,09 Cl 14,04
Gef. „ 11,2 „ 13,9

Das gleiche Salz wurde auch unmittelbar bei der Reduktion des Hydrazon-diammoniumsalzes erhalten; die reduzierte Lösung von 4,9 g Diammoniumsalz wurde mit 50 ccm konz. Salzsäure und etwas Äther versetzt und durchgeschüttelt. Beim Reiben fiel ein schön krystallisierter Körper aus, der bei 194° schmolz und mit obigem Salz völlig identisch war.

Benzalverbindung. Wurde aus der Hydrazinosäure durch Kondensation mit Benzaldehyd in der üblichen Weise als gelblich-weißer Niederschlag erhalten und zur Analyse durch mehrfaches Lösen in Natronlauge und Wiederausfällen mit Salzsäure gereinigt. Färbt sich gegen 110° dunkel und schmilzt bei 124° u. Zers.

0,1528 g Subst.: 12,1 ccm N (19°, 762 mm).

$C_{19}H_{16}O_2N_2$ (304,22) Ber. N 9,19 Gef. N 9,3

o-Oxybenzalverbindung. Wurde analog aus der Hydrazinosäure und Salicylaldehyd erhalten und wiederholt aus der alkalischen Lösung mit Salzsäure umgefällt. Die Löslichkeit ist die gleiche wie die der Benzalverbindung. Schmp. 70° u. Zers. nach vorheriger Dunkelfärbung bei 50°.

0,1360 g Subst.: 10,1 ccm N (18°, 759 mm).

$C_{19}H_{16}O_3N_2$ (320,22) Ber. N 8,75 Gef. N 8,7

Mit Aceton trat auch bei längerem Kochen keine Kondensation ein.

Die Acetylverbindung konnte nur als braune, klebrige Masse erhalten werden, die auch nach längerem Stehen im Exsiccator nicht erstarrte.

Zahlreiche Versuche, durch Kochen der Hydrazinosäure mit methyl- bzw. äthylalkoholischer Salzsäure den salzsauren Methyl- bzw. Äthylester zu gewinnen, waren ohne Erfolg. Bei Anwendung der verschiedensten Konzentrationen sowie bei kürzerem oder längerem Kochen wurde immer nur der gleiche schön krystallisierende Körper erhalten, der sich durch den Schmp. 194° und die Analyse als das Hydrochlorid der Hydrazinosäure erwies.

0,1240, 0,1308 g Subst.: 11,6 (15°, 762 mm), 12,4 (18°, 767 mm) ccm N. — 0,1346, 0,1762 g Subst.: 0,0760, 0,1004 g AgCl.

$C_{12}H_{13}O_2N_2Cl$ (252,63)	Ber. N 11,09		Cl 14,04	
	Gef. „ 11,1,	11,2	„ 14,0,	14,1

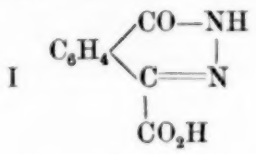
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Köln

Über C-Amino-phthalazon und N-Amino-phthalimidin

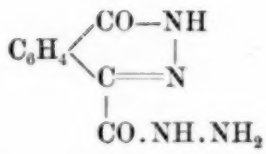
Von **August Darapsky** und **Paul Heinrichs**† [1])

(Eingegangen am 28. August 1936)

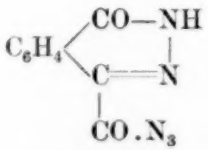
Wir haben zunächst die Phthalazon-carbonsäure [2]) (I) nach der Curtiusschen Reaktion über das Hydrazid (II), Azid (III) und Urethan (IV) zu dem um ein Kohlenstoffatom ärmeren C-Amino-phthalazon (V) abgebaut:



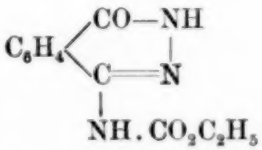
I



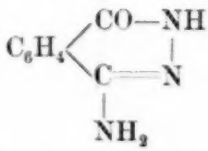
II



III



IV



V

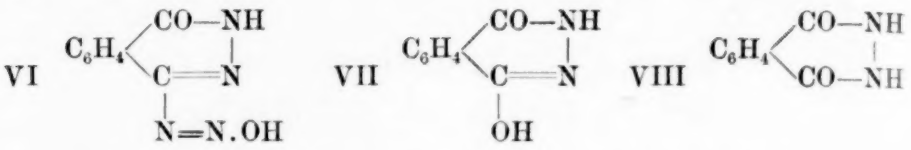
Das Hydrazid, Azid, Urethan und Amin sind sämtlich gut krystallisierende, hoch schmelzende Verbindungen. Das Amin besitzt nur schwach basischen Charakter; so liefert das salzsaure Salz schon beim Umkrystallisieren aus Wasser infolge

---

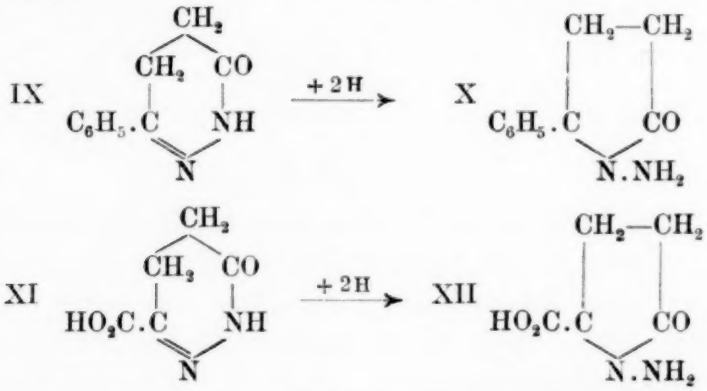
[1]) Herr Paul Heinrichs wurde leider kurz vor Abschluß der Arbeit im blühenden Alter von 26 Jahren am 9. Dezember 1929 nach kurzer, schwerer Krankheit aus dieser Zeitlichkeit abberufen. Herr Gustav Radeke, ein Studienfreund des Verstorbenen, hat dann auf meine Bitte die noch vorhandenen Lücken ausgefüllt, und endlich hat auch mein Assistent, Herr Dr. Heinrich Berger, noch einige ergänzende Versuche vorgenommen. Beiden Herren sage ich auch an dieser Stelle für ihre wertvolle Hilfe meinen besten Dank. Darapsky.

[2]) v. Rothenburg, dies. Journ. (2) **51**, 150 (1895); Fränkel, Ber. **33**, 2808 (1900).

Hydrolyse die freie Base. Durch salpetrige Säure wird C-Amino-phthalazon (V) wohl unter Zwischenbildung eines unbeständigen Diazokörpers (VI) und unter Stickstoffentwicklung und spontaner Umlagerung des zunächst entstehenden Phenols (VII) in das bekannte Phthal-hydrazid[1]) (VIII) übergeführt:



Phthalazon-carbonsäure und das daraus beim Erhitzen unter Abspaltung von Kohlendioxyd entstehende Phthalazon[2]) selbst enthalten einen mit einem Benzolkern kondensierten Pyridazonring. Nun erhielt der eine von uns in Gemeinschaft mit Herrn van der Beck[3]) aus 3-Phenyl-pyridazinon (IX) bei der Reduktion mit Natriumamalgam unter gleichzeitiger Ringverengerung N-Amino-α'-phenyl-α-pyrrolidon (X) und gemeinsam mit Herrn Philipp[4]) aus Pyridazinon-3-carbonsäure (XI) bei der Hydrierung in analoger Weise N-Amino-α-pyrrolidon-α'-carbonsäure (XII):

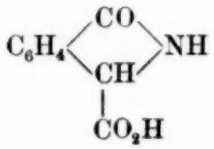


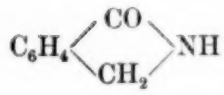
Die Reduktion des Phthalazons haben bereits Gabriel und Neumann[5]) näher untersucht und dabei gefunden, daß Phthalazon, in rauchender Salzsäure gelöst, mit Zink-

---

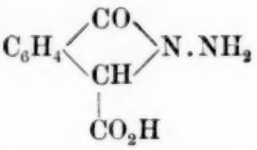
[1]) Foesterling, dies Journ. (2) **51**, 371 (1895).
[2]) v. Rothenburg, dies Journ. (2) **51**, 150 (1895).
[3]) Dies. Journ. (2) **116**, 130 (1927).
[4]) Ebenda, S. 134.
[5]) Ber. **26**, 524 (1893).

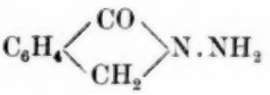
schnitzeln unter Ringverengerung, aber unter gleichzeitigem Austritt des einen Stickstoffatoms in Form von Ammoniak in das bekannte Phthalimidin[1]) übergeht. Wir erhielten analog aus Phthalazon-carbonsäure in salzsaurer Lösung die bisher noch nicht beschriebene Phthalimidin-carbonsäure (XIII), die beim Erhitzen Kohlendioxyd abgab und in Phthalimidin (XIV) selbst überging.

XIII 

XIV 

Dagegen gelang es uns, unter anderen Bedingungen, in alkalischer Lösung mittels Zinkstaub, sowohl Phthalazon-carbonsäure als auch Phthalazon selbst ohne Stickstoffabspaltung in gleichem Sinne, wie 3-Phenyl-pyridazinon (IX) und Pyridazinon-3-carbonsäure (XI), zu N-Amino-phthalimidin-carbonsäure (XV) bzw. N-Amino-phthalimidin (XVI) zu reduzieren.

XV 

XVI 

Vorstehende N-Aminoverbindungen wurden dabei in Form ihrer Kondensationsprodukte mit Benzaldehyd abgeschieden. Benzal-N-amino-phthalimidin-carbonsäure ging beim Erhitzen unter Abspaltung von Kohlendioxyd in die Benzalverbindung des N-Amino-phthalimidins über und lieferte schon beim einfachen Destillieren mit Wasserdampf infolge Hydrolyse die freie Säure (XV).

Wir haben endlich zahlreiche Versuche angestellt, Phthalazon-carbonsäure so zu hydrieren, daß der sechsgliedrige Pyridazinring dabei erhalten bleibt. Alle unsere Bemühungen aber, an die Säure katalytisch in Gegenwart von Palladium oder Platin in alkalischer oder Eisessiglösung Wasserstoff anzulagern, waren ohne Erfolg.

---

[1]) Graebe, Ber. **17**, 2598 (1884).

Beschreibung der Versuche

Phthalazon-carbonsäure (I)

Die erforderliche Phthalonsäure gewannen wir nach den Angaben von Graebe und Trümpy[1]) durch Oxydation von Naphthalin mit Kaliumpermanganat; noch vorteilhafter verwendet man dabei, wie v. Braun[2]) gezeigt hat, an Stelle des Naphthalins Tetralin.

Nach v. Rothenburg[3]) soll aus Phthalonsäure und Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung unmittelbar Phthalazon-carbonsäure entstehen vom Schmelzpunkt oberhalb 250°. Wie wir fanden, ist die so erhaltene Verbindung das Diammoniumsalz der Säure, das erst beim Ansäuren mit Salzsäure in die freie Phthalazon-carbonsäure vom Schmp. 232° übergeht.

Am einfachsten stellt man die Säure nach Fränkel[4]), ohne die Phthalonsäure zu isolieren, direkt aus der Oxydationslösung des Naphthalins und Hydrazinsulfat dar. Das Rohprodukt bildet ein grauweißes Pulver vom Schmp. 217° und ist für die Weiterverarbeitung genügend rein. Durch Umkrystallisieren aus viel heißem absoluten Alkohol wurden kleine, weiße Kryställchen erhalten, die bei 232° schmolzen.

0,1172 g Subst.: 0,2438 g CO_2, 0,0353 g H_2O. — 0,1120 g Subst.: 14,7 ccm N (23°, 763 mm).

$C_9H_6O_3N_2$ (190,11)	Ber.	C 56,83	H 3,18	N 14,74
	Gef.	„ 56,7	„ 3,4	„ 14,8

Ammoniumsalz. Wurde durch Lösen der Säure in warmem überschüssigem Ammoniak dargestellt und aus heißem Wasser umkrystallisiert. Die durchsichtigen Krystalle wurden beim Erhitzen über 150°, wohl unter Abgabe von Wasser, trübe und undurchsichtig und schmolzen in Übereinstimmung mit Fränkel bei 237°. Auch nach unseren Analysen enthält das Salz 1 Mol. Krystallwasser.

0,2131, 0,2138 g Subst.: 34,4 ccm N (16°, 759 mm), 34,2 ccm N (17°, 759 mm).

$C_9H_9O_3N_3 + H_2O$ (225,1)	Ber. N 18,67	Gef. N 19,0, 18,8

[1]) Ber. **31**, 369 (1898).
[2]) Ber. **56**, 2333 (1923).
[3]) Dies. Journ. (2) **51**, 150 (1895).
[4]) Ber. **33**, 2808 (1900).

Diammoniumsalz. Eine Lösung von 5,82 g Phthalonsäure (30 M. M.) in 50 ccm absolutem Alkohol wurde mit 3 g Hydrazinhydrat (60 M. M.) versetzt und das sich erwärmende Gemisch noch $^1/_2$ Stunde am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Niederschlag abgesaugt und aus 50%igem Alkohol umkrystallisiert. Die so erhaltenen weißen Prismen schmolzen bei 249—250°. Ausbeute: 4,8 g entsprechend 72%. Leicht löslich in Alkalien, schwer in Wasser, sehr schwer in Alkohol.

0,2008 g Subst.: 0,3593 g CO_2, 0,0850 g H_2O. — 0,1000 g Subst.: 22,4 ccm N (22°, 761 mm).

$C_9H_{10}O_3N_4$ (222,17)	Ber.	C 48,63	H 4,54	N 25,22
	Gef.	„ 48,8	„ 4,7	„ 25,3

Aus der Lösung des Diammoniumsalzes in verdünnter Natronlauge fiel auf Zusatz von Salzsäure die in Wasser fast unlösliche freie Phthalazoncarbonsäure aus. Schmp. 232°.

Äthyl- und Methylester. Wurden bereits von v. Rothenburg aus dem Silbersalz und von Fränkel aus dem Chlorid der Säure dargestellt. Wir bereiteten beide Ester einfacher aus der Säure selbst durch Kochen mit den betreffenden Alkoholen unter Zusatz von konz. Schwefelsäure.

20 g Phthalazoncarbonsäure wurden mit 250 ccm absolutem Alkohol und 7,5 ccm konz. Schwefelsäure am Rückflußkühler auf dem Wasserbad 6—7 Stunden bis zur völligen Lösung gekocht. Beim Erkalten schied sich der Äthylester in langen, weißen, verfilzten Nadeln ab. Durch Einengen der Mutterlauge wurde eine weitere Menge erhalten. Ausbeute: 22 g entsprechend 87%. Zur Analyse wurde die Substanz aus Äthylalkohol umkrystallisiert. Schmp. 169°, wie auch Fränkel angibt.

0,1488 g Subst.: 0,3285 g CO_2, 0,0620 g H_2O.

$C_{11}H_{10}O_3N_2$ (218,16)	Ber.	C 60,51	H 4,62	Gef.	C 60,2	H 4,7

Der Methylester wurde analog dargestellt und aus Methylalkohol umkrystallisiert. Schmp. 211° in Übereinstimmung mit den Angaben von Fränkel.

0,0812 g Subst.: 9,7 ccm N (19°, 760 mm).

$C_{10}H_8O_3N_2$ (204,13)	Ber.	N 13,73	Gef.	N 13,7

Phthalazon-carbonsäure-hydrazid (II)

20 g Phthalazoncarbonsäureäthylester wurden in 250 ccm heißem absolutem Alkohol gelöst, 8 g Hydrazinhydrat hinzugefügt und die Mischung am Rückflußkühler gekocht. Nach 2—3 Stunden begann die Abscheidung des Hydrazids. Der Niederschlag wurde nach dem Erkalten abgesaugt und aus Alkohol unter Zusatz von wenig Wasser umkrystallisiert. Die reine Substanz bildet kleine verfilzte Nadeln. Schmp. 234°. Ausbeute: 19,3 g entsprechend 80%.

0,1613, 0,1420 g Subst.: 0,3110, 0,2742 g CO_2, 0,0577, 0,0525 g H_2O. — 0,1493 g Subst.: 34,6 ccm N (16°, 756 mm).

$C_9H_6O_2N_4$	(204,1)	Ber.	C 52,92	H 3,95	N 27,45
		Gef.	„ 52,6, 52,7	„ 4,0, 4,1	„ 27,2

Das Hydrazid ist in Salzsäure selbst beim Kochen schwer löslich, dagegen leicht schon in der Kälte in Natronlauge und wird aus der alkalischen Lösung mit Säuren wieder gefällt.

Hydrochlorid. Schied sich aus einer heißen Lösung des Hydrazids in Alkohol beim Einleiten von Chlorwasserstoffgas oder auf Zusatz von konz. Salzsäure krystallinisch ab.

Aldehydkondensationsprodukte. Wurden durch Schütteln der Lösungen des Hydrazids in verdünntem Alkohol mit Benzaldehyd, Salicylaldehyd bzw. Anisaldehyd dargestellt. Sie ließen sich infolge ihrer Schwerlöslichkeit nicht umkrystallisieren und wurden daher nur gut mit Wasser gewaschen. Alle drei Verbindungen schmolzen über 290°.

Benzalverbindung. 0,1050 g Subst.: 17,5 ccm N (18°, 754 mm).

$C_{16}H_{12}O_2N_4$ (292,13) Ber. N 19,19 Gef. N 19,4

o-Oxybenzalverbindung. 0,1264 g Subst.: 19,7 ccm N (20°, 767 mm).

$C_{16}H_{12}O_3N_4$ (308,13) Ber. N 18,18 Gef. N 18,3

p-Methoxybenzalverbindung. 0,1527 g Subst.: 23,7 ccm N (23°, 750 mm).

$C_{17}H_{14}O_3N_4$ (322,14) Ber. N 17,39 Gef.. N 17,7

Phthalazon-carbonsäure-azid (III)

Das salzsaure Hydrazid wurde in sehr viel heißem Wasser gelöst und nach dem Erkalten so lange Natriumnitritlösung hinzugefügt, bis keine Fällung mehr erfolgte. Das Azid wurde abgesaugt, auf Ton abgepreßt und im Vakuumexsiccator über

konz. Schwefelsäure gut getrocknet. Es verpufft sehr lebhaft, wenn man es in eine Flamme bringt. Die Substanz ließ sich nicht ohne Zersetzung umkrystallisieren. Bei der Analyse des Rohproduktes wurden gegen $2^1/_2$ % Stickstoff zu wenig gefunden.

0,1112 g Subst.: 28,7 ccm N (19°, 757 mm).

$C_9H_5O_2N_5$ (215,1) Ber. N 32,56 Gef. N 30,1

Phthalazon-carbonsäure-anilid. Obiges Azid wurde in überschüssigem Anilin unter gelindem Erwärmen gelöst. Beim Erkalten fiel das Anilid aus. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhielt man kleine, weiße, verfilzte Nadeln. Schmp. 288°.

0,1232 g Subst.: 17,4 ccm N (22°, 750 mm).

$C_{15}H_{11}O_2N_3$ (265,1) Ber. N 15,85 Gef. N 16,1

Phthalazon-carbaminsäure-äthylester (IV)

15 g völlig trocknes Azid wurden mit viel absolutem Alkohol am Rückflußkühler auf dem Wasserbade gekocht. Nach etwa einer halben Stunde hatte sich fast alles gelöst. Von geringen Verunreinigungen wurde abfiltriert, und die Lösung bis zum Beginn der Krystallisation eingeengt. Beim Erkalten fiel das Urethan in kleinen, weißen, rhombischen Krystallen aus. Die Mutterlauge gab beim Eindampfen eine weitere Menge. Zur Reinigung wurde die Substanz aus heißem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Ausbeute 9,6 g. Schmp. 207°.

0,1592 g Subst.: 0,3308 g CO_2, 0,0635 g H_2O. — 0,1494 g Subst.: 23,3 ccm N (20°, 761 mm).

$C_{11}H_{11}O_3N_3$ (233,1) Ber. C 56,63 H 4,76 N 18,03
Gef. „ 56,7 „ 4,5 „ 18,2

C-Amino-phthalazon (V)

3 g obigen Urethans wurden 2 Stunden mit konz. Salzsäure am Rückflußkühler gekocht. Beim Erkalten der Lösung fielen weiße Nadeln aus; ihre Menge betrug 2 g. Diese stellten das Hydrochlorid des C-Amino-phthalazons dar, gingen aber schon beim Umkrystallisieren aus heißem Wasser in das freie Amin über. Die Base schmolz bei 257—258°.

0,1291 g Subst.: 0,2839 g CO_2, 0,0502 g H_2O. — 0,1529 g Subst.: 34,6 ccm N (21°, 760 mm).

$C_8H_7ON_3$ (161,1)	Ber.	C 59,60	H 4,38	N 26,09
	Gef.	„ 60,0	„ 4,4	„ 26,3

Hydrochlorid. Eine Aufschlemmung des Amins in Methylalkohol wurde erhitzt und methylalkoholische Salzsäure bis zur Lösung zugegeben. Auf Zusatz von Äther fiel das Hydrochlorid aus. Es wurde mit Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Salz ist in kaltem Wasser schwer löslich. Schmp. 240°.

0,1457 g Subst.: 26,6 ccm N (18°, 766 mm).

$C_8H_8ON_3Cl$ (197,5) Ber. N 21,27 Gef. N 21,6

Perchlorat. Schied sich aus einer Lösung des Amins in 30%iger Überchlorsäure in glasharten, langen, weißen Nadeln aus. Schmp. 209°. Das Salz zieht an der Luft leicht Wasser an und färbt sich beim Aufbewahren dunkel.

0,1068 g Subst.: 13,9 ccm N (21°, 762 mm).

$C_8H_8O_5N_3Cl$ (261,55) Ber. N 16,07 Gef. N 15,2

Phthal-hydrazid (VIII)

(Aus C-Amino-phthalazon und salpetriger Säure)

Eine Lösung von 1,2 g C-Aminophthalazon in 2-fach normaler Natronlauge wurde mit Natriumnitrit versetzt und die Mischung mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Unter Stickstoffentwicklung fiel ein weißer Körper aus, der alle Eigenschaften und auch die Zusammensetzung des Phthalhydrazids[1] zeigte. Die Substanz war bis 300° noch nicht geschmolzen. Ausbeute: 1 g.

0,1194, 0,1214 g Subst.: 17,4 ccm N (18°, 759 mm), 18,2 ccm N (20°, 758 mm).

$C_8H_6O_2N_2$ (162,1) Ber. N 17,28 Gef. N 17,1, 17,4

Zur Identifizierung wurde der erhaltene Körper durch Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid in die Diacetylverbindung übergeführt; diese schmolz, wie angegeben[2] bei 114°.

---

[1] Försterling, dies. Journ. (2) **51**, 376 (1895).

[2] Försterling, dies. Journ. (2) **51**, 381 (1895).

Phthalimidin-carbonsäure (XIII)

3,8 g Phthalazoncarbonsäure (20 M. M.) wurden mit 50 ccm konz. Salzsäure auf dem Wasserbad erhitzt und allmählich 15 g granuliertes Zink eingetragen. Immer, wenn die Wasserstoffentwicklung nachließ, wurden erneut 50 ccm konz. Salzsäure zugegeben. Nach 2 Stunden hatte sich die Phthalazoncarbonsäure so gut wie völlig gelöst. Die Lösung, die etwa 300 ccm einnahm, wurde filtriert und erkalten gelassen. Dabei fiel Phthalimidincarbonsäure in kleinen, weißen Krystallen aus. In dem salzsauren Filtrat wurde nach dem Eindampfen und Erwärmen mit Kalilauge Ammonsalz nachgewiesen. Das Rohprodukt wurde aus heißem Wasser umkrystallisiert. Schmp. 146—147°. Die Ausbeute betrug nur 25 %. Die Substanz wird von Alkalien, auch von Sodalösung leicht aufgenommen, von konz. Salzsäure erst in der Hitze.

0,2277 g Subst.: 16,2 ccm N (20°, 760 mm).

$C_9H_7O_3N$ (177,1) Ber. N 7,91 Gef. N 8,3

Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt gab Phthalimidincarbonsäure Kohlendioxyd ab, das mit Barytwasser nachgewiesen wurde. Die Schmelze erstarrte beim Erkalten zu langen, gelblichen Fasern. Das Produkt war spielend löslich in Alkohol und Chloroform und erwies sich als Phthalimidin. Zur Identifizierung wurden daraus das Hydrochlorid[1]) vom Schmp. 149—150° und die Nitrosoverbindung[2]) vom Schmp. 156° dargestellt.

Eine Lösung der Phthalimidincarbonsäure in Soda wurde mit Natriumnitrit versetzt und dann mit Salzsäure angesäuert; dabei fiel die ursprüngliche Substanz wieder aus. Phthalimidincarbonsäure gibt also überraschenderweise im Gegensatz zum Phthalimidin selbst keine Nitrosoverbindung.

N-Amino-phthalimidin-carbonsäure (XV)

Die Lösung von 20 g Phthalazoncarbonsäure in 200 ccm 2fach normaler Natronlauge wurde in einem offenen Kolben auf dem Wasserbad mit 60 g Zinkstaub ungefähr 4 Stunden

[1]) Graebe, Ann. Chem. **247**, 295 (1888).
[2]) Ebenda, S. 297.

erhitzt. Dann wurde der unverbrauchte Zinkstaub abfiltriert, die grünlich gefärbte Flüssigkeit mit Salzsäure angesäuert und mit Benzaldehyd geschüttelt. Dabei fiel Benzal-N-aminophthalimidincarbonsäure als weißer Niederschlag aus. Die Ausbeute war quantitativ. Durch Umkrystallisieren des Rohprodukts aus heißem Alkohol wurden lange, weiße Nadeln erhalten vom Schmp. 206°.

0,1547, 0,1503 g Subst.: 0,3877, 0,3768 g CO_2, 0,0625, 0,0581 g H_2O. — 0,1431, 0,1202 g Subst.: 13,2, 10,4 ccm N (21°, 748 mm), (20°, 765 mm).

$C_{16}H_{12}O_3N_2$ (280,18) Ber. C 68,55 H 4,32 N 10,00,
Gef. „ 68,4, 68,4 „ 4,5, 4,3 „ 10,2, 10,2

Zur Überführung in die freie N-Aminophthalimidincarbonsäure wurde die Benzalverbindung in Wasser suspendiert und so lange Wasserdampf durchgeleitet, bis kein Geruch nach Benzaldehyd mehr wahrzunehmen war. Ungelöste Benzalverbindung wurde abfiltriert und das Filtrat sehr stark eingedampft. Beim Erkalten und Stehen schieden sich gelblich weiße Krystalle ab; mitunter fiel auch zuerst ein Öl aus, das aber allmählich erstarrte. Das Rohprodukt wurde aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 140°. Leicht löslich in Alkalien, auch in Soda, dagegen schwer in konz. Salzsäure.

0,0222 g Subst.: 2,7 ccm N (23°, 759 mm).

$C_9H_8O_3N_2$ (192,1) Ber. N 14,58 Gef. N 14,0

Eine wäßrige Lösung der Substanz wurde mit Salzsäure angesäuert und mit Benzaldehyd geschüttelt. Die so wieder zurück erhaltene Benzalverbindung schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 205°.

Hydrochlorid. Schied sich aus einer Lösung der Substanz in heißer 20%iger Salzsäure beim Erkalten in kleinen, weißen Krystallen aus und wurde im Vakuumexsiccator über Kali getrocknet. Schmp. 188°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

0,1310 g Subst.: 14,0 ccm N (19°, 755 mm).

$C_9H_9O_3N_2Cl$ (228,55) Ber. N 12,26 Gef. N 12,4

o-Oxybenzalverbindung. Wurde analog der Benzalverbindung aus der mit Zinkstaub reduzierten alkalischen Lösung der Phthalazoncarbonsäure nach dem Ansäuern durch

Schütteln mit Salicylaldehyd dargestellt und aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 276°.

0,1475, 0,2515 g Subst.: 12,6, 21,0 ccm N (19°, 749 mm), (20°, 759 mm).

$C_{16}H_{12}O_4N_2$ (296,1) Ber. N 9,46 Gef. N 9,6, 9,7

Benzoylverbindung. Die reduzierte alkalische Lösung der Phthalazoncarbonsäure wurde unter Erwärmen mit überschüssigem Benzoylchlorid geschüttelt. Nach 12-stündigem Stehen wurde filtriert und das Filtrat mit Salzsäure angesäuert. Es fiel ein Gemisch von der Benzoylverbindung und Benzoesäure aus. Letztere wurde mit Äther ausgezogen und die ungelöst bleibende Benzoylverbindung aus wenig 25%igem Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 141—142° unter Abspaltung von Kohlendioxyd. Nach der Analyse lag die Monobenzoylverbindung vor.

0,2185 g Subst.: 18,0 ccm N (21°, 769 mm).

$C_{16}H_{12}O_4N_2$ (296,1) Ber. N 9,46 Gef. N 9,7

N-Amino-phthalimidin (XVI)

2,9 g Phthalazon (20 M.M.), das nach Fränkel[1]) durch vorsichtiges Erhitzen von Phthalazoncarbonsäure dargestellt war, wurden in 100 ccm 2-fach normaler Natronlauge gelöst und mit 30 g Zinkstaub 2 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten und Abfiltrieren des überschüssigen Zinkstaubs wurde die Lösung mit Salzsäure angesäuert und mit Benzaldehyd geschüttelt. Dabei schied sich Benzal-N-amino-phthalimidin als weißer Niederschlag aus. Er wurde aus heißem 96%igem Alkohol umkrystallisiert. Die Benzalverbindung bildet lange, weiße, verfilzte Nadeln vom Schmelzpunkt 206°. Sie ist schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol und unlöslich in Wasser sowie in Säuren oder Alkalien, spaltet aber beim Kochen damit Benzaldehyd ab.

0,1434 g Subst.: 0,3995 g CO_2, 0,0656 g H_2O. — 0,2013 g Subst.: 20,7 ccm N (18°, 763 mm).

$C_{15}H_{12}ON_2$ (236,1)	Ber.	C 76,24	H 5,12	N 11,86
	Gef.	„ 76,0	„ 5,1	„ 12,1

Die gleiche Benzalverbindung wurde auch aus der Benzalverbindung der N-Aminophthalimidincarbonsäure durch Erhitzen

[1]) Ber. **33**, 2810 (1900).

über den Schmelzpunkt hinaus unter Abspaltung von Kohlendioxyd erhalten.

o-Oxybenzalverbindung. Wurde analog der Benzalverbindung einerseits aus der alkalischen Lösung des Phthalazons nach der Reduktion mit Zinkstaub und Ansäuern mit Salzsäure durch Schütteln mit Salicylaldehyd, andererseits durch Erhitzen der o-Oxybenzalverbindung der N-Aminophthalimidincarbonsäure unter Abspaltung von Kohlendioxyd erhalten. Sie wurde aus viel absolutem Alkohol umkrystallisiert. Gelblich weißes, amorphes Pulver. Löslich in Alkalien und daraus mit Säuren wieder fällbar. Schmp. 276°.

0,1276 g Subst.: 12,2 ccm N (22°, 762 mm).

$C_{15}H_{12}O_2N_2$ (252,1) Ber. N 11,11 Gef. N 11,1

Register

für Journal für praktische Chemie

Neue Folge, Band 145 und 146

Autorenregister

Adickes, F., Über die Herstellung einiger Säureester **145**, 235.

Beck, Heinz s. A. Darapsky.
Bellingen, W. s. A. Darapsky.
Bernhauer, K., P. Müller u. F. Neiser, Über die Kondensation aromatischer Methylketone **145**, 301.
Biltz, H., Die neuere Harnsäurechemie, Tatsachen und Erklärungen **145**, 65.
Binet, Viktor s. A. Darapsky.
Bruckner, V. u. A. Krámli, Über eine neue Synthese von Abkömmlingen des 3-Methylisochinolins **145**, 291.
Bueren, H. s. E. Koenigs.
Busch, M. u. W. Weber, Über Kohlenstoffverkettungen bei der katalytischen Hydrierung von Alkylhalogeniden **146**, 1.

Creifelds, O. s. A. Darapsky.

Darapsky, A. u. M. Stauber, Über das Hydrazid und Azid der 3,4-Dioxyfuran-2,5-dicarbonsänre **146**, 209.
Darapsky, A., Über Hydrazinosäuren **146**, 219. — Darstellung von α-Aminosäuren aus Alkylcyanessigsäuren **146**, 250. — Über Hydrazinosäuren **146**, 268.
Darapsky, A. u. P. Heinrichs †, Über C Amino-phthalazon und N-Amino-phthalimidin **146**, 307.
Decker, H., α-Amino-n-valeriansäure **146**, 252.
Deußen, E., Untersuchungen in der Mono- und Sesquiterpenreihe. XI. Abhandlung **145**, 31.

Engelmann, E. s. A. Darapsky.
Engels, W. s. A. Darapsky.

Freytag, A. s. E. Müller.
Friedmann, E., Fettaromatische ungesättigte Ketone. α-Methyl-α′-anisalaceton und α-Äthyl-α′-anisalaceton **145**, 321. — Fettaromatische ungesättigte Ketone. Polymorphie der 4-Methoxycinnamoylbrenztraubensäureäthylester **145**, 341. — Zur Kenntnis der Dihydroresorcine. Verseifung der Dihydroresorcincarbonsäureester **146**, 65. — Zur Kenntnis der Dihydroresorcine. Autoxydation v. Dihydroresorcinderivaten **146**, 71. — Zur Kenntnis der Dihydroresorcine. Kondensation von Anisalaceton und α-Methyl-α′-anisalaceton mit Äthan-α,α′,β-tricarbonsäure-triäthylester **146**, 74. — Darstellung der Homolävulinsäure **146**, 159. — Sulfhydrylverbindungen als Katalysatoren der Natriumazidzersetzung durch Jod **146**, 179.
Friedmann, E. u. W. E. van Heyningen, Fettaromatische ungesättigte Ketone II. α-[1-Methylbenzal]-α′-benzalaceton und Bis-[1-Methylbenzal]-aceton **145**, 337. — 1,4-Diarylbutadiene und verwandte Verbindungen. 1-Phenyl-4(1)-naphthylbutadien **146**, 163.

— 1,4-Diarylbutadiene und verwandte Verbindungen. 1,4-Diarylbutadien-1,2-dicarbonsäurehydride **146**, 166.
Funke, K. u. J. Ristic, Zur Kenntnis des Chrysens **145**, 309; — **146**, 151.

Germscheid, J. s. A. Darapsky.
Gheorghiu, Gh. N., Über einige neue 2,2 disubstituierte Indandione **146**, 193.
Gleu, K. u. W. Jagemann, Die Einwirkung von Jodmonochloridlösung auf heterocyclische Basen **145**, 257.
Gleu, K. u. K. Pfannstiel, Benzisoxazolon-4-carbonsäure u. Indazolon-4-carbonsäure **146**, 129. — Über 3-Aminophthalsäurehydrazid **146**, 137.
Graf, R., Über die Pyridyl-aminomethane **146**, 88. — Über die Reduktion von Säurechloriden und -anhydriden mittels Chromohydroxyd **146**, 198.

Heinrich, E. s. E. Pfeiffer.
Heinrichs, P. s. A. Darapsky.
Helferich, B. u. F. Vorsatz, Die β-d-Glucoside der Kaffeesäure und der Ferulasäure **145**, 270.
Herold, W. u. K. W. Rosenmund, Ist die Methylgruppe am Benzolkern positiv oder negativ? **146**, 201.
Heyningen, W. E. van, s. E. Friedmann.
Hirata, Y. s. K. Lauer.
Horio, M. s. K. Lauer.
Huntenberg, W., Über die Neutralstoffe, die bei der Tschitschibabinschen Synthese des β-Kollidins entstehen **145**, 23. — Ist die Methylgruppe am Benzolkern positiv oder negativ? **145**, 229.

Irie, K. s. K. Lauer.

Jagemann, W. s. K. Gleu.

Klebansky, A. L., A. S. Wolkenstein u. A. Orlowa, Zur Synthese des α,β-Dichlorbutadiens und seine Polymerisation **145**, 1.
Knapp, W., Über die Benzoxanthone **146**, 113.
Koenigs, E. u. H. Bueren, Über einige Azo-Farbstoffe von Chinolonmethiden **146**, 119.
Köster, E. s. A. Darapsky.
Krámli, A. s. V. Bruckner.
Kreuter, C. s. A. Darapsky.
Kürschner, K. s. W. Ruziczka.

Lauer, K. u. M. Horio, Die Absorptionsspektren der Oxy-anthrachinone in verschiedenen Lösungsmitteln **145**, 273.
Lauer, K. u. Ki-ichi Irie, Konstitution u. Reaktionsfähigkeit. Die Konstitution der 1,9-Benzanthron-6-sulfosäure und die Kinetik der Benzanthronsulfurierung **145**, 281.
Lauer, K. u. Y. Hirata, Konstitution- und Reaktionsfähigkeit. Über die Wirkung von Bisulfaten bei der Sulfurierung **145**, 287.
Lauer, K. u. R. Oda, Konstitution u. Reaktionsfähigkeit. Über den Zustand der einzelnen Stellungen im Molekül des Nitrobenzols **146**, 61.
Loevenich, J. s. A. Darapsky.

Mauthner, F., Die Synthese eines neuen Pyrogallolaldehyds **145**, 313.
Misutsch, K. G., Die Nebenreaktionen bei der Reduktion von Nitroverbindungen der aromatischen Reihe. Über die Rolle des zweiwertigen Eisensalzes im Reduktionsprozeß **145**, 60.
Müller, E. u. A. Freytag, Untersuchungen über n-Butylester von Thiolsäuren **145**, 318. — Über die Einwirkung von Diazoessigester auf Thiophenole **146**, 56. — Über die Umsetzung von freiem Rhodan mit Butadien **146**, 58.
Müller, P. s. K. Bernhauer.

Neiser, F. s. K. Bernhauer.

Oda, R. s. K. Lauer.
Orlowa, A. s. A. L. Klebansky.

Pfannstiel, K. s. K. Gleu.

Pfeiffer, P. u. H. Pfitzner, Hochatomare Nebenvalenzringe mit meta- und para-Kondensation **145**, 243.
Pfeiffer, P. u. E. Heinrich, Beitrag zur Darstellung und Aktivierung der Homoasparaginsäure **146**, 105.
Pfitzner, H. s. P. Pfeiffer.

Ristic, J. s. K. Funke.
Rosenmund, K. W. s. W. Herold.
Ruziczka, W. u. K. Kürschner, Zur Acidität des Fichtennitro-lignins **145**, 18.

Schiedrum, O. s. A. Darapsky.
Stauber, M. s. A. Darapsky.
Steuernagel, E., α-Amino-isobutylessigsäure **146**, 257.

Trinius, W. s. A. Darapsky.

Vorsatz, F. s. B. Helferich. — Über eine Verbesserung der Synthese von Oxyzimtsäuren **145**, 265.

Weber, W. s. M. Busch.
Wolkenstein, A. S. s. A. L. Klebansky.

Sachregister

Absorptionsspektren der Oxyanthrachinone in verschiedenen Lösungsmitteln (K. Lauer u. M. Horio) **145**, 273.
Acenaphthen (M. Busch u. W. Weber) **146**, 29.
8-Acetoxyl-xanthine (H. Biltz) **145**, 85, 96.
Acetyl-2-äthylchrysen (K. Funke u. J. Ristic) **146**, 155.
N-Acetyl-benzisoxazolon-4-carbonsäure (K. Gleu u. K. Pfannstiel) **146**, 135.
N-Acetyl-benzisoxazolon-4-carbonsäure-methylester (K. Gleu u. K. Pfannstiel) **146**, 136.
2-Acetylchrysen (K. Funke u. J. Ristic) **145**, 309.
o-Acetyl-diphenyl (K. Bernhauer u. Mitarb.) **145**, 303.
9-Acetyl-harnsäure (H. Biltz) **145**, 99.
Acetylhomoasparaginsäure (Pfeiffer u. Heinrich) **146**, 111.
Acridinjodchloridchlorhydrat (K. Gleu u. W. Jagemann) **145**, 261.
5-Alkoxyl-hydantoin-carbonsäureester (H. Biltz) **145**, 116.
5-Alkoxyl-hydantoylamide (H. Biltz) **145**, 134.
5-Alkoxyl-isoharnsäure (H. Biltz) **145**, 71.
5-Alkoxyl-pseudoharnsäuren (H. Biltz) **145**, 124.
Alkyloxalursäuren (H. Biltz) **145**, 117.
Allantoin (H. Biltz) **145**, 125.
Allantoxansäure (H. Biltz) **145**, 103.
Alloxan-monohydrat (H. Biltz) **145**, 81.
Alloxansäure (H. Biltz) **145**, 71.
Alluransäure (H. Biltz) **145**, 105.
Ameisensäure-propylester (F. Adikkes) **145**, 235.
α-Amino-n-capronsäure-äthylester (A. Darapsky) **146**, 230.
5-Aminochinolinjodchlorid (K. Gleu u. W. Jagemann) **145**, 263.
6-Aminochinolinjodchloridchlorhydrat (K. Gleu u. W. Jagemann) **145**, 263.
Aminodihydrohumulen (E. Deußen) **145**, 48.
Aminoessigsäure (A. Darapsky) **146**, 250.
α-Amino-isoamyl-essigsäure (A. Darapsky) **146**, 262.
α-Amino-isoamyl-essigsäureäthylester **146**, 266.
α-Amino-isobutyl-essigsäure (A. Darapsky) **146**, 257.
α-Amino-isocapronsäure (A. Darapsky) **146**, 261.
α-Amino-isocapronsäure-äthylester (A. Darapsky) **146**, 236.
α-Amino-isovaleriansäure-methylester (A. Darapsky) **146**, 225.
Aminokaffein (H. Biltz) **145**, 84.
α-Amino-n-nonylsäure (A. Darapsky) **146**, 248.
α-Amino-önanthsäure-äthylester (A. Darapsky) **146**, 243.
α-Amino-β-phenyl-n-buttersäure (A. Darapsky) **146**, 290.
α-Amino-γ-phenyl-n-buttersäure (A. Darapsky) **146**, 285.
α-Amino-ε-phenyl-n-capronsäure (A. Darapsky) **146**, 300.
N-amino-α′-phenyl-α-pyrrolidon (A. Darapsky) **146**, 308.
C-Amino-phthalazon (A. Darapsky) **146**, 307.
N-Amino-phthalimidin (A. Darapsky) **146**, 307.
N-Amino-phthalimidin-carbonsäure (A. Darapsky) **146**, 315.
3-Aminophthalsäure-gelbhydrazid (K. Gleu u. K. Pfannstiel) **146**, 149.
3-Aminophthalsäure-hydrazid (K. Gleu u. K. Pfannstiel) **146**, 137.

3-Aminophthalsäure-phenylhydrazid (K. Gleu u. K. Pfannstiel) **146**, 150.
3-Aminophthalsäure-weißhydrazid-chlorhydrat-hydrat (K. Gleu u. K. Pfannstiel) **146**, 149.
N-Amino-α-pyrrolidon-α'-carbonsäure (A. Darapsky) **146**, 308.
α-Aminosäuren (Darstellung aus Alkyl-cyanessigsäuren) (A. Darapsky) **146**, 250.
Amino-p-tolyl-essigsäure (A. Darapsky) **146**, 278.
Amino-p-tolyl-essigsäure-äthylester (A. Darapsky) **146**, 278.
α-Amino-n-valeriansäure (A. Darapsky) **146**, 252.
Anisalaceton (E. Friedmann) **145**, 324/330.
Anisalaceton und α-Methyl-α'-anisalaceton. Kondensation mit Äthan-α, α', β-tricarbonsäure-triäthylester (E. Friedmann) **146**, 79.
Aryl-imid-chloride (R. Graf) **146**, 198.
Äthan-α,α',β-tricarbonsäuretriäthylester (E. Friedmann) **146**, 79.
2-Äthoxy-7-amino-lepidin (E. Koenigs u. H. Bueren) **146**, 127.
2-Äthoxyl-trimethyl-6,8-dioxy-purin (H. Biltz) **145**, 97.
3-Äthyl-allantoin (H. Biltz) **145**, 126.
α-Äthyl-α'-anisalaceton (E. Friedmann) **145**, 321/328/333.
N-Äthyl-benzisoxazolon-4-carbonsäure (K. Gleu u. K. Pfannstiel) **146**, 135.
Äthylbenzyläther (M. Busch u. W. Weber) **146**, 49.
2-Äthylchrysen (K. Funke u. J. Ristic) **146**, 156.
Äthylen-tetracarbonsäure-tetraäthylester (F. Adickes) **145**, 235.
1-Äthyl-5-methoxyl-hydantoin-carbonsäure-methylester (H. Biltz) **145**, 122.
3-Äthyl-4-methylpyridin (W. Huntenburg) **145**, 23.
Äthyl-phenyl-keton (K. Bernhauer u. Mitarb. **145**, 303.
3-Äthyl-trimethyl-harnsäure (H. Biltz) **145**, 97.
7-Äthyl-trimethyl-harnsäure (H. Biltz) **145**, 97.
α-Azido-n-capronsäure (A. Darapsky) **146**, 232.
α-Azido-n-capronsäure-äthylester (A. Darapsky) **146**, 231.
α-Azido-isocapronsäure (A. Darapsky) **146**, 237.
α-Azido-isocapronsäure-äthylester (A. Darapsky) **146**, 237.
α-Azido-isovaleriansäure (A. Darapsky) **146**, 227.
α-Azido-isovaleriansäure-methylester (A. Darapsky) **146**, 226.
α-Azido-n-nonylsäure (A. Darapsky) **146**, 249.
α-Azido-önanthsäure (A. Darapsky) **146**, 244.
α-Azido-önanthsäure-äthylester (A. Darapsky) **146**, 243.
α-Azido-β-phenyl-n-buttersäure (A. Darapsky) **146**, 291.
α-Azido-γ-phenyl-n-buttersäure (A. Darapsky) **146**, 286.
α-Azido-ε-phenyl-n-capronsäure (A. Darapsky) **146**, 300.
Azido-p-tolyl-essigsäure (A. Darapsky) **146**, 280.
Azido-p-tolyl-essigsäure-äthylester (A. Darapsky) **146**, 279.
Azo-Farbstoffe von Chinolonmethiden (E. Koenigs u. H. Bueren) **146**, 119.

Benzal-N-amino-phthal-imidin (A. Darapsky) **146**, 317.
Benzal-brenztraubensäure-hydrazon-diammoniumsalz (A. Darapsky) **146**, 295.
Benzalchlorid (M. Busch u. W. Weber) **146**, 49.
1,9-Benzanthron-6-sulfosäure (K. Lauer u. K. Irie) **145**, 285.
Benzidin (M. Busch u. W. Weber) **146**, 23.
Benzisoxazolon-4-carbonsäure (K. Gleu u. K. Pfannstiel) **146**, 129.
1,2-Benzodiphenylenoxyd (W. Knapp) **146**, 117.
Benzoesäure (M. Busch u. W. Weber) **146**, 23. — (W. Huntenburg) **145**, 29.
Benzoxanthone (W. Knapp) **146**, 113.
1,2-Benzoxanthon (W. Knapp) **146**, 118.
3,4-Benzoxanthon (W. Knapp) **146**, 117.
Benzoyl-2-äthylchrysen (K. Funke u. J. Ristic) **146**, 156.

2-Benzoyl-chrysen (K. Funke u. J. Ristic) **145**, 309.
2-Benzoylchrysen-7,8-chinon (K. Funke u. J. Ristic) **145**, 309.
2-Benzoylchrysen-7,8-phenazin (K. Funke u. J. Ristic) **145**, 310.
Benzylalkohol (M. Busch u. W. Weber) **146**, 49. — (R. Graf) **146**, 199.
Benzyl-brenztraubensäure-hydrazon-diammoniumsalz (A. Darapsky) **146**, 281.
Benzyl-brenztraubensäure-hydrazon (A. Darapsky) **146**, 281.
Benzylbromid (M. Busch u. W. Weber) **146**, 49.
Benzylchlorid-Hydrierung (M. Busch u. W. Weber) **146**, 48.
1-Benzyl-3-methyl-6,7-methylendioxy-isochinolin (Bruckner u. Krâmli) **145**, 297.
Bis-diphenylmethan (M. Busch u. W. Weber) **146**, 45.
Bis-[1-Methylbenzal]-aceton (Friedmann u. v. Heyningen) **145**, 337/339.
Bis-[1-Methylbenzal]-aceton-2,4-dinitrophenylhydrazon (Friedmann u. v. Heyningen **145**, 339.
Bisulfate (Wirkung bei der Sulfurierung) (K. Lauer u. Y. Hirata) **145**, 287.
Bleibutylmercaptid (Müller u. Freytag) **145**, 319.
Borneol (M. Busch u. W. Weber) **146**, 29.
p-Bromacetophenon (M. Busch u. W. Weber) **146**, 24.
Brom-2-acetylchrysen (K. Funke u. J. Ristic) **146**, 156.
Brombenzol (Hydrierung) (M. Busch u. W. Weber) **146**, 13.
8-Brom-chrysen-1,2-chinon (K. Funke u. J. Ristic **145**, 311.
8-Brom-chrysen-1,2-phenazin (K. Funke u. J. Ristic) **145**, 312.
p-Bromdiphenyl (M. Busch u. W. Weber) **146**, 7.
9-Bromfluoren (F. Adickes) **145**, 235.
9-Brom-fluoren-9-glyoxylsäure-ester (F. Adickes) **145**, 241.
9-Brom-fluorenyl-9-glyoxylsäure-ester (F. Adickes) **145**, 235.
α-Brom-isovaleriansäure (A. Darapsky) **146**, 219.
8-Brom-kaffein (H. Biltz) **145**, 84.
Brommethan-tricarbonsäure-ester (F. Adickes) **145**, 235.
α-Bromnaphthalin (M. Busch u. W. Weber) **146**, 26.
β-Bromnaphthalin (M. Busch u. W. Weber) **146**, 26.
α-Brom-γ-phenyl-n-buttersäure (A. Darapsky) **146**, 284.
α-Brom-δ-phenyl-n-valeriansäure (A. Darapsky) **146**, 293.
3-Brompyridin (Hydrierung) (M. Busch u. W. Weber) **146**, 25.
Bromquaterphenyl (M. Busch u. W. Weber) **146**, 27.
ω-Bromstyrol (M. Busch u. W. Weber) **146**, 54.
8-Brom-theophyllin (H. Biltz) **145**, 84.
Butadientetrabromid (W. Huntenburg) **145**, 28.
n-Butylester von Thiolsäuren (Müller u. Freytag) **145**, 318.
Butylmercaptan (Müller u. Freytag) **145**, 319.

Campher (M. Busch u. W. Weber) **146**, 29.
Carbonamid-α-hydrazino-n-capronsäure-äthylester (A. Darapsky) **146**, 230.
Carbonamid-α-hydrazino-isovaleriansäure-äthylester (A. Darapsky) **146**, 223.
Carbonamid-α-hydrazino-isovaleriansäure-methylester (A. Darapsky) **146**, 223.
Carbonamid-α-hydrazino-n-nonylsäure-äthylester (A. Darapsky) **146**, 247.
Carbonamid-α-hydrazino-önanthsäure-äthylester (A. Darapsky) **146**, 242.
α-Caryophyllen (E. Deußen) **145**, 47.
γ-Caryophyllen (W. Huntenburg) **145**, 32.
γ-Caryophyllendihydrochlorid (E. Deußen) **145**, 44.
β-Caryophyllennitrosit (E. Deußen) **145**, 32.
γ-Caryophyllenozonid (E. Deußen) **145**, 46.
Caryophyllensäure (E. Deußen) **145**, 31.

Chininsäure (W. Huntenburg) **145**, 23.
Chinolinjodchloridchlorhydrat (K. Gleu u. W. Jagemann) **145**, 261.
2-Chinolyl-amino-methan (R. Graf) **146**, 101.
Chlor-acetoxyl-dihydroharnsäure (H. Biltz) **145**, 71.
Chloralhydrat (H. Biltz) **145**, 81.
6-Chlorbenzanthron (K. Lauer u. K. Irie) **145**, 286.
o-Chlorbenzylchlorid (M. Busch u. W. Weber) **146**, 52.
p-Chlorbenzylchlorid (M. Busch u. W. Weber) **146**, 52.
Chloressigsäure (M. Busch u. W. Weber) **146**, 54.
Chlor-isoharnsäure (H. Biltz) **145**, 71.
8-Chlor-kaffein (H. Biltz) **145**, 84.
Chlor-oxy-dihydroharnsäure (H. Biltz) **145**, 71.
5-Chlor-pseudoharnsäure (H. Biltz) **145**, 72.
8-Chlor-theobromin (H. Biltz) **145**, 84.
Chlor-1-vinyl-2-acetylen (A. L. Klebansky u. Mitarb. **145**, 3.
Chromochlorid (R. Graf) **146**, 198.
Chrysen (M. Busch u. W. Weber) **146**, 29.
Chrysen (Zur Kenntnis des) (K. Funke u. J. Ristic) **145**, 309; **146**, 151.
Chrysen-2-carbonsäure (K. Funke u. J. Ristic) **146**, 157.
Chrysen-2-carbonsäure-7,8-chinon (K. Funke u. J. Ristic) **145**, 311.
Chrysen-2-carbonsäure-7,8-phenazin (K. Funke u. J. Ristic) **145**, 311.
7,8-Chrysenchinon (K. Funke u. J. Ristic) **145**, 309.
Cinnamal-brenztraubensäure-hydrazon-diammoniumsalz (A. Darapsky) **146**, 297.
Cinnamyliden-malonsäure (A. Darapsky) **146**, 292.
Citramalsäure (Pfeiffer u. Heinrich **146**, 109.
Coronen (W. Huntenburg) **145**, 26.
Cyanacetazid (A. Darapsky) **146**, 250.
Cyanacethydrazid (A. Darapsky) **146**, 250.
Cyanessigester (A. Darapsky) **146**, 250.
Cyanessigsäure (A. Darapsky) **146**, 250.
Cyclobutadien (W. Huntenburg) **145**, 24.
1,5-Cyclodekadien (W. Huntenburg) **145**, 27.
Cyclodekapentaen (W. Huntenburg) **145**, 25/26.
Cyclohexyl-phenyl-methylchlorid (M. Busch u. W. Weber) **146**, 53.
Cyclooctatetraen (W. Huntenburg) **145**, 24.

Daphnetin-carbonsäure-(3) (F. Vorsatz) **145**, 268.
Deciphenyl (M. Busch u. W. Weber) **146**, 10.
Desoxybenzoin (K. Bernhauer u. Mitarb.) **145**, 303.
p,p-Diacetophenon (M. Busch u. W. Weber) **146**, 24.
p,p′ Diacetyldiphenyl (M. Busch u. W. Weber) **146**, 24.
Di-alkyl-parabansäure (H. Biltz) **145**, 117.
o,o′-Diaminodiphenyl (M. Busch u. W. Weber) **146**, 23.
m,m′-Diaminodiphenyl (M. Busch u. W. Weber) **146**, 23.
5,5′-Diamino-diphenylmethan (M. Busch u. W. Weber) **146**, 47.
Diaminofluoren (M. Busch u. W. Weber) **146**, 47.
2,6-Di-(amino-methyl)-pyridin (R. Graf) **146**, 99.
o,o-Dianisol (M. Busch u. W. Weber) **146**, 38.
p,p-Dianisol (M. Busch u. W. Weber) **146**, 38.
p,p′-Dianisol (M. Busch u. W. Weber) **146**, 23.
1,4-Diarylbutadiene und verwandte Verbindungen (E. Friedmann u. W. E. v. Heyningen) **146**, 163/166.
1,4-Diarylbutadien-1,2-Dicarbonsäureanhydride (E. Friedmann u. W. E. v. Heyningen) **146**, 166.
Diäthylchrysen (K. Funk u. J. Ristic) **146**, 156.
7,9-Diäthyl-harnsäureglykol (H. Biltz) **145**, 117.
1,3-Diäthyl-kaffolid (H. Biltz) **145**, 117.
1,3-Diäthyl-5-oxy-hydantoylamid **145**, 117.

1,3-Diäthyl-5-oxy-hydantoyl-harnstoff (H. Biltz) **145**, 114, 117.
Diazoessigester (Einwirkung auf Thiophenole) (Müller u. Freytag) **146**, 56.
Dibarbitursäure (H. Biltz) **145**, 77.
2,8-Dibenzoylchrysen (K. Funke u. J. Ristic) **146**, 157.
Dibenzyl (M. Busch u. W. Weber) **146**, 48.
4,4'-Dibenzyl-diphenyl (M. Busch u. W. Weber) **146**, 45.
as-Dibenzylhydrazin (M. Busch u. W. Weber) **146**, 49.
Dibrom-barbitursäure (H. Biltz) **145**, 81.
o-Dibrombenzol-Hydrierung (M. Busch u. W. Weber) **146**, 36.
p-Dibrombenzol (M. Busch u. W. Weber) **146**, 27.
Dibromcaryophyllensäure (E. Deußen) **145**, 32.
2,2'-Dibrom-5,5'-diaminodiphenylmethan (M. Busch u. W. Weber) **146**, 47.
2,2'-Dibromdibenzyl (M. Busch u. W. Weber) **146**, 9.
2,2'-Dibromdiphenylmethan (M. Busch u. W. Weber) **146**, 9, 46.
4,4'-Dibromdiphenylmethan (M. Busch u. W. Weber) **146**, 11, 44.
1,8-Dibromnaphthalin (M. Busch u. W. Weber) **146**, 10, 39.
Dibromnorbinsäure (E. Deußen) **145**, 32.
Dibrompinen (M. Busch u. W. Weber) **146**, 29.
3,5-Dibrompyridin (M. Busch u. W. Weber) **146**, 11, 25, 41.
α,β-Dichloracrylsäure (A. L. Klebansky u. Mitarb.) **145**, 12.
β,β-Dichloracrylsäure (A. L. Klebansky u. Mitarb.) **145**, 12.
α,β-Dichlorbutadien (Zur Synthese des — und seine Polymerisation) (A. L. Klebansky u. Mitarb.) **145**, 1.
α,α'-Dichlor-dibenzyl (M. Busch u. W. Weber) **146**, 50.
α,β-Dichlor-α,β-diphenyl-äthylen (M. Busch u. W. Weber) **146**, 52.
2,6-Dichlor-isonicotinsäurechlorid (R. Graf) **146**, 199.
2,6-Dichlor-4-pyridyl-carbinol (R. Graf) **146**, 199.
2,6-Di-cyan-pyridin (R. Graf) **146**, 99.
Dicyclohexyl-diphenyl-äthan (M. Busch u. W. Weber) **146**, 53.
γ-Dihydrocaryophyllen (E. Deußen) **145**, 44.
4,5-Dihydro-harnsäure (H. Biltz) **145**, 71.
Dihydronaphthalin (M. Busch u. W. Weber) **146**, 40.
Dihydrophenanthren (M. Busch u. W. Weber) **146**, 9, 48.
Dihydroresorcinderivate (Autoxydation der) (E. Friedmann) **146**, 71.
Dihydroresorcine, Zur Kenntnis der (E. Friedmann) **146**, 65, 71/79.
Di-isoamyl-cyanacet-hydrazid (A. Darapsky) **146**, 264.
3,6-Diisoamyl-2,5-diketopiperazin (A. Darapsky) **146**, 267.
Di-isobutyl-cyanacet-hydrazid (A. Darapsky) **146**, 258.
Diisocyanat (A. Darapsky u. M. Stauber) **146**, 209.
Diisopropyldiketopiperazin (A. Darapsky) **146**, 226.
5,7-Dijod-8-aminochinolin (K. Gleu u. W. Jagemann) **145**, 263.
2,2'-Dijoddibenzyl (M. Busch u. W. Weber) **146**, 47.
1,8-Dijodnaphthalin (M. Busch u. W. Weber) **146**, 39.
6,8-Dijod-5-oxychinolin (K. Gleu u. W. Jagemann) **145**, 259.
5,7-Dijod-8-oxychinolin (K. Gleu u. W. Jagemann) **145**, 262.
1,9-Dimethyl-7-acetyl-2-methoxyl-6,8-dioxy-purin (H. Biltz) **145**, 99.
1,8-Dimethyl-allantoin (H. Biltz) **145**, 125.
1,3-Dimethyl-7-äthylharnsäure (H. Biltz) **145**, 81, 97.
1,3-Dimethyl-7-äthyl-8-methoxyl-xanthin (H. Biltz) **145**, 82, 97.
3,7-Dimethylchlor-isoharnsäure (H. Biltz) **145**, 84.
1,3-Dimethylharnsäure (H. Biltz) **145**, 113.
3,7-Dimethylharnsäure (H. Biltz) **145**, 84.
3,9-Dimethyl-harnsäure (H. Biltz) **145**, 94.
1,3-Dimethyl-harnsäureglykol (H. Biltz) **145**, 117.
3,7-Dimethyl-harnsäureglykol (H. Biltz) **145**, 113.

7,9-Dimethyl-harnsäureglykol (H. Biltz) **145**, 114.
3,9-Dimethyl-isoharnsäure (H. Biltz) **145**, 71.
Dimethylketazin (A. Darapsky) **146**, 253.
1,3-Dimethyl-5-methoxyl-hydantoin-carbonsäure-methylester (H. Biltz) **145**, 122.
1,3-Dimethyl-6,7-methylendioxy-isochinolin (Bruckner u. Krámli) **145**, 291.
1,6-Dimethyl-[α-naphthalin-azo-methylen]-1,2-dihydro-chinolin (E. Koenigs u. H. Bueren) **146**, 125.
1,3-Dimethyl-5-oxy-hydantoylharnstoff (H. Biltz) **145**, 114.
3,6-Dimethyl-8-phenyl-allantoincarbonsäure-methylamid (H. Biltz) **145**, 104.
Dinaphthyl (M. Busch u. W. Weber) **146**, 26.
m-Dinitrobenzol (W. Huntenburg) **145**, 28.
4,4′-Dinitro-3,3′-ditolyl (M. Busch u. W. Weber) **146**, 37.
3,4-Dioxycumarincarbonsäure (F. Vorsatz) **145**, 268.
2,2′-Dioxy-1,1′-dinaphthyl (M. Busch u. W. Weber) **146**, 41.
3,4-Dioxyfuran-2,5′-dicarbaminsäure-diäthylester (A Darapsky u. M. Stauber) **146**, 216.
3,4-Dioxyfuran-3,5-dicarbonsäure, Über das Hydrazid und Azid der (A. Darapsky u. M. Stauber) **146**, 209.
3,4-Dioxyfuran-2,5-dicarbonsäure-dianilid (A. Darapsky u. M. Stauber) **146**, 216.
3,4-Dioxyfuran-2,5-dicarbonsäure-diazid (A. Darapski u. M. Stauber) **146**, 215/217.
3,4-Dioxyfuran-2,5-dicarbonsäure-dihydrazid (A. Darapsky u. M. Stauber) **146**, 210/212.
3,4-Dioxyfuran-2,5-dicarbonsäure-dimethylester (A. Darapsky u. M. Stauber) **146**, 211.
3,4-Dioxyfuran-2,5-diurethan (A. Darapsky u. M. Stauber) **146**, 210.
Dioxy-tetrahydro-furan-dicarbaminsäure-dilacton (A. Darapsky u. M. Stauber) **146**, 209.
p,p′-Diphenol (M. Busch u. W. Weber) **146**, 23.
Diphenyl (M. Busch u. W. Weber) **146**, 7.
α,α-Diphenyl-äthylen-β,β-dicarbonsäure-diäthylester (F. Adickes) **145**, 235/238.
m-Diphenyl-benzol (M. Busch u. W. Weber) **146**, 11.
1,4-Diphenylbenzol (M. Busch u. W. Weber) **146**, 28.
α,β-Diphenylbernsteinsäure (M. Busch u. W. Weber) **146**, 54.
Diphenylbutadien (M. Busch u. W. Weber) **146**, 13, 54, 163.
Diphenyl-m,m′-dicarbonsäure (M. Busch u. W. Weber) **146**, 23.
Diphenyl-p,p′-dicarbonsäure (M. Busch u. W. Weber) **146**, 23.
Diphenylen-acrylsäure-ester (F. Adickes) **145**, 241.
4,5-Diphenyl-glyoxalon (H. Biltz) **145**, 105.
1,6-Diphenylhexatrien (W. Huntenburg) **145**, 26.
Diphenyl-methylbromid (M. Busch u. W. Weber) **146**, 52.
Dipyridyl (M. Busch u. W. Weber) **146**, 11, 26, 42.
3,5-Dipyridyl-pyridin (M. Busch u. W. Weber) **146**, 11.
β,β-Dipyridylpyridin (M. Busch u. W. Weber) **146**, 41.
1,4-Dirhodanbuten (Müller u. Freytag) **146**, 58.
1,4-Dirhodan-2,3-dibrombutan (Müller u. Freytag) **146**, 59.
1,4-Dirhodan-2,3-dichlorbutan (Müller u. Freytag) **146**, 59.
m,m′-Ditolyl (M. Busch u. W. Weber) **146**, 23.
p,p′-Ditolyl (M. Busch u. W. Weber) **146**, 23.
Duodeciphenyl (M. Busch u. W. Weber) **146**, 10.

Enol-1,3-dimethyl-barbitursäure (H. Biltz) **145**, 72.

Ferulasäure (F. Vorsatz) **145**, 265.
Ferulasäure-β-d-glucosid (B. Helferich u. F. Vorsatz) **145**, 271.
Fichtennitrolignin (Zur Acidität des) (W. Ruziczka u. K. Kürschner) **145**, 18.

Fluoren (W. Busch u. W. Weber) **146**, 9, 47.
Fluoren-9-carbonsäure-äthylester (F. Adickes) **145**, 235.
Fluorenon (M. Busch u. W. Weber) **146**, 47.

Glykokoll (A. Darapsky) **146**, 250.
Glykolsäure (M. Busch u. W. Weber) **146**, 54.

Harnsäuren (H. Biltz) **145**, 83.
Harnsäure-Acetylierung (H. Biltz) **145**, 98.
Harnsäurechemie (die neuere), Tatsachen u. Erklärungen (H. Biltz) **145**, 65.
Harnsäuredichlorid (H. Biltz) **145**, 71.
Harnsäureglykol (H. Biltz) **145**, 71, 113.
Harnsäureglykol-volläther (H. Biltz) **145**, 118.
Hexabenzobenzol (W. Huntenburg) **145**, 26.
Hexaphenylbenzol (K. Bernhauer u. Mitarb.) **145**, 303.
Homoasparaginsäure (Beitrag zur Darstellung und Aktivierung der —) (Pfeiffer u. Heinrich) **146**, 105.
Homo-cincholoipon (W. Huntenburg) **145**, 23.
Homolävulinsäure (Darstellung der —) (E. Friedmann) **146**, 159.
Homolävulinsäureäthylester (E. Friedmann) **146**, 161.
1-Homopiperonyl-3-methyl-6,7-methylendioxy-isochinolin (Bruckner u. Krámli) **145**, 297.
Homoveratroyl-oxy-homoveratrylamin (Bruckner u. Krámli) **145**, 292.
1-Homoveratryl-3-methyl-6,7-methylendioxy-isochinolin (Bruckner u. Krámli) **145**, 298.
Humulen (E. Deußen) **145**, 47.
Hydantoine (H. Biltz) **145**, 116.
Hydantoylamid (H. Biltz) **146**, 116.
Hydurilsäure (H. Biltz) **145**, 77.
α-Hydrazino-n-capronsäure (A. Darapsky) **146**, 219.
Hydrazino-essigsäure (A. Darapsky) **146**, 219.
α-Hydrazino-isobuttersäure (A. Darapsky) **146**, 219.
α-Hydrazino-isocapronsäure (A. Darapsky) **146**, 219.
α-Hydrazino-isovaleriansäure (A. Darapsky) **146**, 219.
Hydrazino-α-naphthyl-essigsäure (A. Darapsky) **146**, 301.
α-Hydrazino-n-nonylsäure (A. Darapsky) **146**, 219.
α-Hydrazino-önanthsäure (A. Darapsky) **146**, 219, 238.
α-Hydrazino-β-phenyl-n-buttersäure (A. Darapsky) **146**, 288.
α-Hydrazino-γ-phenyl-n-buttersäure (A. Darapsky) **146**, 282, 296.
α-Hydrazino-ε-phenyl-n-capronsäure (A. Darapsky) **146**, 298.
α-Hydrazino-β-phenyl-propionsäure (A. Darapsky) **146**, 271.
α-Hydrazino-δ-phenyl-n-valeriansäure (A. Darapsky) **146**, 293.
Hydrazino-p-tolyl-essigsäure (A. Darapsky) **146**, 273.
Hydrazo-α-naphthyl-essigsäure (A. Darapsky) **146**, 303.
Hydrazo-γ-phenyl-n-buttersäure (A. Darapsky) **146**, 282.
Hydrazo-p-tolyl-essigsäure (A. Darapsky) **146**, 275.
Hydroresorcincarbonsäureester (Verseifung der —) (E. Friedmann) **146**, 65.

Indandione (einige neue 2,2-disubstituierte) (Gh. N. Gheorghiu) **146**, 193.
Indazolon-4-carbonsäure (K. Gleu u. K. Pfannstiel) **146**, 129/136.
Isoamyl-cyanacet-anilid (A. Darapsky) **146**, 264.
Isoamyl-cyanacet-hydrazid (A. Darapsky) **146**, 262.
Isoamyl-cyanessigsäure-äthylester (A. Darapsky) **146**, 262.
Isoamyl-cyanessigsäure-azid (A. Darapsky) **146**, 264.
Isoamyl-cyanmethyl-carbaminsäureäthylester (A. Darapsky) **146**, 265.
Isobutyl-cyanacet-anilid (A. Darapsky) **146**, 260.
Isobutyl-cyanacet-azid (A. Darapsky) **146**, 260.
Isobutyl-cyanacet-hydrazid (A. Darapsky) **146**, 259.
Isobutyl-cyanessigsäure-äthylester (A. Darapsky) **146**, 257.

Isobutyl-cyanmethyl-carbaminsäureäthylester (A. Darapsky) **146**, 261.
Isocaryophyllenalkohol (E. Deußen) **145**, 49.
Isochinolinjodchloridchlorhydrat (K. Gleu u. W. Jagemann) **145**, 261.
Isoharnsäure (H. Biltz) **145**, 71.
Isonicotinsäure (R. Graf) **146**, 97.
Isosafrol-ψ-nitrosit (Bruckner u. Krámli) **145**, 291.
Isoxanthine (H. Biltz) **145**, 83.

5-Jod-8-aminochinolin (K. Gleu u. W. Jagemann) **145**, 263.
Jodmonochloridlösung, Einwirkung auf heterocyclische Basen (K. Gleu u. W. Jagemann) **145**, 257.
8-Jod-5-oxychinolin (K. Gleu u. W. Jagemann) **145**, 263.
5-Jod-8-oxychinolin (K. Gleu u. W. Jagemann) **145**, 262.
2-Jod-propan (H. Biltz) **145**, 79.
8-Jod-xanthin (H. Biltz) **145**, 84.

Kaffeesäure (F. Vorsatz) **145**, 265.
Kaffeesäure-β-d-glucosid (B. Helferich u. F. Vorsatz) **145**, 270.
Kalium-methandisulfonsäure-diphenylester-carbonsäure-methylester (F. Adickes) **145**, 235.
Ketone (fettaromatische ungesättigte) (E. Friedmann) **145**, 321, 337, 341.
Kohlenstoffverkettungen bei der katalytischen Hydrierung von Alkylhalogeniden (M. Busch u. W. Weber) **146**, 1.
β-Kollidin (W. Huntenburg) **145**, 23.
Kondensation aromatischer Methylketone (K. Bernhauer u. Mitarb.) **145**, 301.
Konstitution der 1,9-Benzanthron-6-sulfosäure und die Kinetik der Benzanthronsulfurierung (K. Lauer u. K. Irie) **145**, 281.
Konstitution u. Reaktionsfähigkeit (K. Lauer u. Mitarb.) **145**, 281, 287; **146**, 61.

Malonazidsäure (A. Darapsky) **146**, 251.
Mesitylen (K. Bernhauer u. Mitarb.) **145**, 301.
Mesoxalsäure-hydrat (H. Biltz) **145**, 81.
4-Methoxy-cinnamoyl-brenztraubensäure (E. Friedmann) **145**, 350.
4-Methoxy-cinnamoyl-brenztraubensäureäthylester (Polymorphie der) (E. Friedmann) **145**, 341/348.
5-Methoxyl-hydantoin-carbonsäuremethylester (H. Biltz) **145**, 122.
8-Methoxyl-kaffein (H. Biltz) **145**, 81, 94.
2-Methoxyl-1,7,9-trimethyl-6,8-dioxy-purin (H. Biltz) **145**, 85, 95.
8-Methoxyl-xanthin (H. Biltz) **145**, 97.
[4-Methoxy-phenyl]-cyclohexan (E. Friedmann) **146**, 66.
1-[4-Methoxy-phenyl]-cyclohexandion (E. Friedmann) **146**, 66.
2-[4-Methoxy-phenyl]-cyclohexandion(4, 6)-carbonsäure(1)-essigsäure-äthylester(1) (E. Friedmann) **146**, 82.
2-[4-Methoxy-phenyl]-cyclohexandion (4, 6)-methyl(5)-carbonsäure-(1)-essigsäureäthylester(1) (E. Friedmann) **146**, 86.
2-[4-Methoxy-phenyl]-cyclohexandion (4, 6)-carboxäthyl (1)-essigsäureäthylester(1) (E. Friedmann) **146**, 81.
2-[4-Methoxy-phenyl]-cyclohexandion(4, 6)-essigsäureäthylester(1) (E. Friedmann) **146**, 54.
2-[4-Methoxy-phenyl]-cyclohexandion(4, 6)-methyl(5)-carboxäthyl(1) (E. Friedmann) **146**, 67.
2-[4-Methoxy-phenyl]-cyclohexandion(4, 6)-methyl(5)-carboxäthyl (1)-essigsäureäthylester(E. Friedmann) **146**, 85.
2-[4-Methoxy-phenyl]-cyclohexandion (4, 6)-methyl (1)-essigsäureäthylester(1)(E. Friedmann)**146**, 87.
2-[4-Methoxy-phenyl]-cyclohexandion(4, 6)-nitril(1)(E. Friedmann) **146**, 72.
2-[4-Methoxy-phenyl]-cyclohexandion(4, 6)-methyl(5)-nitril(1) (E. Friedmann) **146**, 74.
β-[4-Methoxy-phenyl]-propionsäure (E. Friedmann) **145**, 335.
4-Methoxy-zimtsäure (E. Friedmann) **145**, 334.

2-Methyl-2-acetonyl-indandion (Gh. N. Gheorghiu) **146**, 195.
3-Methyl-1-acetyl-allantoin-5-carbonsäure-methylester (H. Biltz) **145**, 104.
1-Methyl-allantoin (H. Biltz) **145**, 124.
3-Methyl-allantoin (H. Biltz) **145**, 126.
1-Methyl-2-[p-amino-benzol-azo-methylen]-1,2-dihydro-chinolin (E. Koenigs u. H. Bueren) **146**, 124.
3-[Methylamino]-phthalsäure-hydrazid (K. Gleu u. K. Pfannstiel) **146**, 149.
3-[Methylamino]-phthalsäure-methylhydrazid (K. Gleu u. K. Pfannstiel **146**, 150.
α-Methyl-α'-anisalaceton (E. Friedmann) **145**, 321, 325, 331.
1-Methyl-2-[p-anisol-azo-methylen]-1,2-dihydro-chinolin (E. Koenigs u. H. Bueren) **146**, 122.
1-Methyl-2-[2-äthoxy-4-methyl-chinolin-7-azo-methylen]-1,2-dihydro-chinolin (E. Koenigs u. H. Bueren) **146**, 127.
α-[1-Methylbenzal]-α'-benzalaceton (Friedmann u. v. Heyningen) **145**, 337.
α-[Methylbenzal]-α'-benzalaceton-2,4-dinitrophenylhydrazon (Friedmann u. v. Heyningen) **145**, 338.
o-Methylbenzamid (W. Huntenburg) **145**, 29.
Methyl-benzhydryläther (M. Busch u. W. Weber) **146**, 52.
N-Methyl-benzisoxazolon-4-carbonsäure (K. Gleu u. K. Pfannstiel) **146**, 135.
N-Methyl-benzisoxazolon-4-carbonsäure-hydrazid-chlorhydrat-hydrat (K. Gleu u. K. Pfannstiel) **146**, 149.
N-Methyl-benzisoxazolon-4-carbonsäure-methylester (K. Gleu u. K. Pfannstiel) **146**, 135.
1-Methyl-2-[benzol-azo-methylen]-1,2-dihydro-chinolin (E. Koenigs u. H. Bueren) **146**, 121.
1-Methyl-4-[benzol-azo-methylen]-1,4-dihydro-chinolin (E. Koenigs u. H. Bueren) **146**, 126.
2-Methyl-2-benzyl-indandion (Gh. N. Gheorghiu) **146**, 195.
1-Methyl-2-[dis-(p-anisol-azo)-methylen]-1,2-dihydro-chinolin (E. Koenigs u. H. Bueren) **146**, 125.
α-(3,4-Methylendioxy-phenyl)-β-acetylamino-propanol (Bruckner u. Krámli) **145**, 291.
α-(3,4-Methylendioxy-phenyl)-β-benzoylamino-propanol (Bruckner u. Krámli) **145**, 296.
α-(3,4-Methylendioxy-phenyl)-β-homopiperonoylamino-propanol (Bruckner u. Krámli) **145**, 295.
α-(3,4-Methylendioxy-phenyl)-β-homoveratroylamino-propanol (Bruckner u. Krámli) **145**, 296.
α-(3,4-Methylendioxy-phenyl)-β-nitro-propanol-acetat (Bruckner u. Krámli) **145**, 291.
α-(3,4-Methylendioxy-phenyl)-β-phenylacetylamino-propanol (Bruckner u. Krámli) **145**, 295.
α-(3,4-Methylendioxy-phenyl)-β-piperonoylamino-propanol (Bruckner u. Krámli) **145**, 296.
Methylgruppe am Benzolkern, ist sie positiv oder negativ (W. Huntenburg) **145**, 229. — (W. Herold u. K. W. Rosenmund) **146**, 201.
3-(9)-Methyl-harnsäure (H. Biltz) **145**, 94.
9-Methyl-harnsäureglykol (H. Biltz) **145**, 114.
5-Methyl-hydantoin-5-essigsäure-äthylester (Pfeiffer u. Heinrich) **146**, 107.
2-Methyl-indandion-2-essigsäure (Gh. N. Gheorghiu) **146**, 194.
2-Methyl-indandion-2-essigsäure-äthylester (Gh. N. Gheorghiu) **146**, 194.
2-Methyl-indandion-2-essigsäure-methylester (Gh. N. Gheorghiu) **146**, 193.
3-Methyl-isochinolin (Über eine neue Synthese von Abkömmlingen des) (V. Bruckner u. A. Krámli) **145**, 291.
1-Methyl-6-methoxy-2-[p-anisol-azo-methylen]-1,2-dihydro-chinolin (E. Koenigs u. H. Bueren **146**, 125.
1-Methyl-6-methoxy-2-[benzol-azo-methylen]-1,2-dihydro-chinolin (E. Koenigs u. H. Bueren) **146**, 124.

1-Methyl-6-methoxy-2-[α-naphthalin-azo-methylen]-1,2-dihydrochinolin (E. Koenigs u. H. Bueren) **146**, 125.
1-Methyl-4-[4-methoxy-phenyl]-cyclohexan (E. Friedmann) **146**, 69.
1-Methyl-5-methoxyl-hydantoin-carbonsäure-methylester (H. Biltz) **145**, 122.
3-Methyl-5-methoxyl-hydantoyl-amid (H. Biltz) **145**, 122.
1-Methyl-4-[4-methoxy-phenyl]-cyclohexandion (E. Friedmann) **146**, 68.
1-Methyl-4-methylimino-6-methoxyl-hydantoyl-amid (H. Biltz) **145**, 129.
1-Methyl-5-oxy-hydantoyl-9-methyl-harnstoff (H. Biltz) **145**, 114.
6-Methyl-pyridin-3-aldehyd-phenylhydrazon (R. Graf) **146**, 96.
6-Methyl-pyridin-3-carbinol (R. Graf) **146**, 96.
6-Methyl-3-pyridyl-amino-methan (R. Graf) **146**, 95.
2-Methylpyrogallolaldehyd (F. Mauthner) **145**, 315.
1-Methylpyrogalloläther (F. Mauthner) **145**, 314.
1-Methyl-triäthyl-harnsäure (H. Biltz) **145**, 97.
1-Methyl-2-[α-naphtalin-azo-methylen]-1,2-dihydro-chinolin (E. Koenigs u. H. Bueren) **146**, 123.
1-Methyl-4-[α-naphthalin-azo-methylen]-1,4-dihydrochinolin (E. Koenigs u. H. Bueren) **146**, 126.
1-Methyl-2-[2-oxy-4-methyl-chinolin-7-azo-methylen]-1,2-dihydrochinolin (E. Koenigs u. H. Bueren) **146**, 127.
1-Methyl-2-[p-phenetol-azo-methylen]-1,2-dihydro-chinolin (E. Koenigs u. H. Bueren) **146**, 123.
Monobromcaryophyllensäure (E. Deußen) **145**, 32.
Monobrompinsäure (E. Deußen) **145**, 35.
8-Monojod-5-oxychinolin (K. Gleu u. W. Jagemann) **145**, 259.
Monoterpene (E. Deußen) **145**, 31.

Naphthalin (M. Busch u. W. Weber) **146**, 26. — (W. Huntenburg) **145**, 27.
β-Naphthol (M. Busch u. W. Weber) **146**, 40.
Naphthyläthersalicylsäure (W. Knapp) **146**, 116.
α,β-Naphthylenphenylenoxyd (W. Knapp) **146**, 117.
1-Naphthylessigsäure (E. Friedmann u. W. E. v. Heyningen) **146**, 163.
α-Naphthyl-glyoxylsäureazin (A. Darapsky) **146**, 303.
α-Naphthyl-glyoxylsäurehydrazon-diammoniumsalz (A. Darapsky) **146**, 302.
Natrium-methandisulfonsäure-diphenylester-carbonsäure-methylester (F. Adickes) **145**, 235.
Neutralstoffe, die bei der Tschitschibabinischen Synthese des β-Kollidins entstehen (W. Huntenburg) **145**, 23.
p-Nitro-p-acetyldiphenyl (K. Bernhauer u. Mitarb.) **145**, 306.
Nitrobenzol (W. Huntenburg) **145**, 28.
Nitrobenzol (Zustand der einzelnen Stellungen im Molekül des —) K. Lauer u. R. Oda) **146**, 61.
Nitrokaffein (H. Biltz) **145**, 84.
Nitroso-α-hydrazino-n-capronsäure-äthylester (A. Darapsky) **146**, 230.
Nitroso-α-hydrazinoisocapronsäure-äthylester (A. Darapsky) **146**, 236.
Nitroso-α-hydrazino-isovaleriansäuremethylester (A. Darapsky) **146**, 224.
Nitroso-α-hydrazino-n-nonylsäure-äthylester (A. Darapsky) **146**, 247.
Nitroso-α-hydrazino-önanthsäure-äthylester (A. Darapsky) **146**, 242.
Nitroso-α-hydrazino-γ-phenyl-n-buttersäure-äthylester (A. Darapsky) **146**, 285.
Nitroso-α-hydrazino-β-phenyl-n-buttersäuremethylester (A. Darapsky) **146**, 290.
Nitroso-α-hydrazino-ε-phenyl-n-capronsäure-äthylester (A. Darapsky) **146**, 299.
Nitroso-α-hydrazino-isovaleriansäure-äthylester (A. Darapsky) **146**, 225.

Nitroso-hydrazino-p-tolyl-essigsäureäthylester (A. Darapsky) **146**, 277.
Nitrosohumulen (E. Deußen) **145**, 48.
Nitrotheobromin (H. Biltz) **145**, 84.
Nitroverbindungen der aromatischen Reihe (Nebenreaktionen bei der Reduktion von) (K. G. Misutsch) **145**, 60.
Nitroxanthin (H. Biltz) **145**, 84.
Noniphenyl (M. Busch u. W. Weber) **146**, 10, 31.

Oxalsäure-bisalkamid (H. Biltz) **145**, 117.
Oxalsäure-bisäthylamid (H. Biltz) **145**, 117.
Oxalsäure-bismethylamid (H. Biltz) **145**, 117.
Oxalursäure (H. Biltz) **145**, 103, 116.
Oxy-acetylendiureincarbonsäure (H. Biltz) **145**, 103.
4-Oxy-5-alkoxyldihydroharnsäuren (H. Biltz) **145**, 124.
4-Oxy-5-aminodihydroharnsäure (H. Biltz) **145**, 112.
Oxycaryophyllensäure (E. Deußen) **145**, 32, 35.
6-Oxychinolinjodchlorid (K. Gleu u. W. Jagemann) **145**, 263.
4-Oxydihydroharnsäure (H. Biltz) **145**, 71, 113, 135.
Oxy-3,7-dimethylharnsäure (H. Biltz) **145**, 105.
Oxy-7,9-dimethylharnsäure (H. Biltz) **145**, 105.
3-Oxy-4,5-diphenylmethylen-dioxybenzoesäure-methylester (F. Mauthner) **145**, 315.
5-Oxy-hydantoylamid (H. Biltz) **145**, 72.
5-Oxy-hydantoyl-harnstoff (H. Biltz) **145**, 72, 113.
Oxylepiden (H. Bernhauer und Mitarb.) **145**, 303, 308.
Oxypinsäure (E. Deußen) **145**, 35.
5-Oxy-pseudoharnsäure (H. Biltz) **145**, 72.
Oxyzimtsäuren (Über eine Verbesserung der Synthese von) (F. Vorsatz) **145**, 265.

Parabansäure (H. Biltz) **145**, 177.
Perylen (M. Busch u. W. Weber) **146**, 10, 40.
Pinocampheol (E. Deußen) **145**, 51.
Pinonsäure (E. Deußen) **145**, 37.
Pinsäure (E. Deußen) **145**, 31, 36, 37.
Piperonylacrylsäure (F. Vorsatz) **145**, 268.
1-Piperonyl-3-methyl-6,7-methylendioxy-isochinolin (Bruckner u. Krámli) **145**, 299.
Phenanthrenchinon (M. Busch u. W. Weber) **146**, 48.
o-Phenanthrolinjodchloridchlorhydrat (K. Gleu u. W. Jagemann) **145**, 282.
Phenol (M. Busch u. W. Weber) **146**, 23.
2-Phenyl-2-acetonyl-indandion (Gh. N. Gheorghiu) **146**, 196.
2-Phenyl-2-allyl-indandion (Gh. N. Gheorghiu) **146**, 196.
Phenyläthersalicylsäure (W. Knapp) **146**, 118.
Phenyl-brenztraubensäure-hydrazon-diammoniumsalz (A. Darapsky) **146**, 272.
Phenylbromessigsäureäthylester (M. Busch u. W. Weber) **146**, 53.
Phenylbrommalonsäure-ester (F. Adickes) **145**, 235.
1-Phenyl-cyclohexandion(4,6)-nitril (1) (E. Friedmann) **146**, 71.
1-Phenyl-4-furyl-[α]-butadien-1,2-dicarbonsäure-anhydrid (E. Friedmann u. W. E. v. Heyningen) **146**, 177.
Phenylhydrazino-p-tolyl-essigsäure (A. Darapsky) **146**, 279.
2-Phenyl-indandoin-2-propionsäureäthylester (Gh. N. Gheorghiu) **146**, 197.
Phenylmethan-tricarbonsäure-trimethylester (F. Adickes) **145**, 235/240.
1-Phenyl-2-[4-methoxy-styryl]-maleinsäureanhydrid (E. Friedmann u. W. E. v. Heyningen) **146**, 172.
1-Phenyl-3-methyl-6,7-methylendioxy-isochinolin (Bruckner u. Krámli) **145**, 299.
1-Phenyl-4(1)-naphthylbutadien (E. Friedmann u. W. E. v. Heyningen) **146**, 163/164.
3-Phenyl-pyridazinon (A. Darapsky) **146**, 308.

1-Phenyl-2-styryl-maleinsäureanhydrid (E. Friedmann u. W. E. v. Heyningen) **146**, 169.
Phthalazon-carbaminsäure-äthylester (A. Darapsky) **146**, 313.
Phthalazon-carbonsäure (A. Darapsky) **146**, 310.
Phthalazon-carbonsäure-anilid (A. Darapsky) **146**, 313.
Phthalazon-carbonsäure-azid (A. Darapsky) **146**, 312.
Phthalazon-carbonsäure-hydrazid (A. Darapsky) **146**, 312.
Phthal-hydrazid (A. Darapsky) **146**, 314.
Phthalimidin-carbonsäure (A. Darapsky) **146**, 315.
Phthalsäure (W. Huntenburg) **145**, 29.
Phthalsäure-dibenzylester (F. Adickes) **145**, 235.
Propionbernsteinsäurediäthylester (E. Friedmann) **146**, 160.
n-Propyl-cyanacet-azid (A. Darapsky) **146**, 254.
n-Propyl-cyanacet-hydrazid (A. Darapsky) **146**, 253.
n-Propyl-cyanessigsäure-äthylester (A. Darapsky) **146**, 252.
n-Propyl-cyanmethyl-carbaminsäureäthylester (A. Darapsky) **146**, 254.
Prototropie (H. Biltz) **145**, 77.
Pseudoharnsäure (H. Biltz) **145**, 72.
Puron (H. Biltz) **145**, 92.
Pyridazinon-3-carbonsäure (A. Darapsky) **146**, 308.
Pyridin-2-aldehyd (R. Graf) **146**, 91.
Pyridin-2-aldehyd-phenylhydrazon (R. Graf) **146**, 92.
Pyridin-4-aldehyd-phenylhydrazon (R. Graf) **146**, 98.
Pyridin-2-carbinol (R. Graf) **146**, 93.
Pyridin-4-carbinol (R. Graf) **146**, 99.
Pyridinjodchlorid (K. Gleu u. W. Jagemann) **145**, 261.
Pyridinjodchloridchlorhydrat (K. Gleu u. W. Jagemann) **145**, 260.
Pyridyl-amino-methane (Über die) (R. Graf) **146**, 88.
3-Pyridyl-dimethyl-carbinol (R. Graf) **146**, 103.
Pyrogallolaldehyd (Synthese eines neuen) (F. Mauthner) **145**, 313.
Pyrrol (W. Huntenburg) **145**, 27.

p-Quater-diphenylmethan (M. Busch u. W. Weber) **146**, 45.
Quaterphenyl (M. Busch u. W. Weber) **146**, 7.
Quatuordeciphenyl (M. Busch u. W. Weber) **146**, 10.
Quaterpyridyl (M. Busch u. W. Weber) **146**, 42.
Quindeciphenyl (M. Busch u. W. Weber) **146**, 10.
Quinquidiphenylmethan (M. Busch u. W. Weber) **146**, 46.
Quinquiphenyl (M. Busch u. W. Weber) **146**, 10.
Quinquipyridyl (M. Busch u. W. Weber) **146**, 42.

Resorcylaldehyd-1-carboxyl-3,5-phenylendiiminnickel (P. Pfeiffer u. H. Pfitzner) **145**, 250.
Rhodan, freies (Umsetzung mit Butadien) (Müller u. Freytag) **146**, 50.

Salicylalazinkupfer (P. Pfeiffer u. H. Pfitzner) **145**, 255.
Salicylaldehyd-3,3'-dimethyl-4,4'-diphenylendiiminkupfer (P. Pfeiffer u. H. Pfitzner) **145**, 254.
Salicylaldehyd-4,4'-diphenylendiiminkupfer (P. Pfeiffer und H. Pfitzner) **145**, 253.
Salicylaldehyd-4,4'-diphenylendiiminkupfer (P. Pfeiffer u. H. Pfitzner) **145**, 253.
Salicylaldehyd-3,3'-dimethoxy-4,4'-diphenylendiiminkupfer (P. Pfeiffer u. H. Pfitzner) **145**, 254.
Salicylaldehyd-1-methoxy-3,5-phenylendiiminkupfer (P. Pfeiffer u. H. Pfitzner) **145**, 251.
Salicylaldehyd-2-oxy-3,5-phenylendiiminkupfer (P. Pfeiffer und H. Pfitzner) **145**, 250.
Salicylaldehyd-o-phenylendiiminkupfer (P. Pfeiffer und H. Pfitzner) **145**, 255.
Salicylaldehyd-m-phenylendiiminkupfer (P. Pfeiffer und H. Pfitzner) **145**, 247.

Salicylaldehyd-p-phenylendiiminkupfer (P. Pfeiffer und H. Pfitzner) **145**, 256.
Salicylaldehyd-m-phenylendiiminnickel (P. Pfeiffer und H. Pfitzner) **145**, 228.
Salicylaldehyd-1,4-naphthylendiiminkupfer (P. Pfeiffer und H. Pfitzner) **145**, 251.
Salicylaldehyd-2,7-naphthylendiiminkupfer (P. Pfeiffer und H. Pfitzner) **145**, 252.
Salicylaldehyd-2,4-toluylendiiminkupfer (P. Pfeiffer u. H. Pfitzner) **145**, 249.
Säureester (Über die Herstellung einiger) (F. Adickes) **145**, 235.
Schleimsäure-diazid (A. Darapsky u. M. Stauber) **146**, 209.
Sedeciphenyl (M. Busch uud W. Weber) **146**, 10.
p-Septiphenyl (M. Busch und W. Weber) **146**, 9.
Sesquiterpene (E. Deußen) **145**, 31.
Spasmolytica (Bruckner und Krámli) **145**, 291.
Spirodihydantoin (H. Biltz) **145**, 72.
α-Stilbendichlorid (M. Busch u. W. Weber) **146**, 50.
Styrol (W. Huntenburg) **145**, 24.
Sulfhydrylverbindungen als Katalysatoren der Natriumazidzersetzung durch Jod (E. Friedmann) **146**, 179.
Schwefelsäure-mono-n-butylester (Müller u. Freytag) **145**, 318.

Ter-diphenylmethan (M. Busch u. W. Weber) **146**, 45.
Terephthalsäure (W. Huntenburg) **145**, 29.
Terphenyl (M. Busch u. W. Weber) **146**, 7.
Terpyridil (M. Busch u. W. Weber) **146**, 11, 41, 42.
Tetraacetyl-ferulasäure-β-d-glucosid (B. Helferich u. F. Vorsatz) **145**, 272.
Tetraäthyl-harnsäure (H. Biltz) **145**, 97.
2,3,5,6-Tetrachlor-4-pyridyl-aminomethan (R. Graf) **146**, 102.
2,3,5,6-Tetrachlor-4-cyanpyridin (R. Graf) **146**, 102.
Tetrahydrocaryophyllen (E. Deußen) **145**, 44.
Tetrahydro-cinnamylidenmalonsäure (A. Darapsky) **146**, 292.
Tetrahydroharnsäure (H. Biltz) **145**, 93.
Tetralin (M. Busch u. W. Weber) **146**, 40.
Tetramethylbenzidin (M. Busch u. W. Weber) **146**, 23.
Tetramethyl-harnsäure (H. Biltz) **145**, 94.
Tetraphenyläthan (M. Busch u. W. Weber) **146**, 52.
Tetraphenyl-buten (K. Bernhauer u. Mitarb.) **145**, 303.
Tetraphenylfuran (K. Bernhauer u. Mitarb.) **145**, 303.
Tetramethyl-allantoin (H. Biltz) **145**, 126.
Tetramethyl-alloxanthin (H. Biltz) **145**, 145.
n-Thiobuttersäure-n-butylester (Müller u. Freytag) **145**, 318, 320.
8-Thiol-xanthine (H. Biltz) **145**, 85.
Thiophenylglykolsäureester (Müller u. Freytag) **146**, 56.
Thiopropionsäure-n-butylester (Müller u. Freytag) **145**, 318.
iso-Thiovaleriansäure-n-butylester (Müller u. Freytag) **145**, 318, 320.
Tolandichlorid (M. Busch u. W. Weber) **146**, 12, 51.
Tolantetrachlorid (M. Busch u. W. Weber) **146**, 12, 51.
p-Toluyl-fluorenyl-9-sulfon (F. Adickes) **145**, 235, 242.
p-Toluyl-fluorenyl-9-sulfon-9-carbonsäure-äthylester (F. Adickes) **145**, 235.
p-Tolyl-glyoxylsäure-hydrazon-diammoniumsalz (A. Darapsky) **146**, 274.
p-Tolyl-thioglykolsäureester (Müller u. Freytag) **146**, 57.
Tredeciphenyl (M. Busch u. W. Weber) **146**, 10.
m-Tredeciphenyl, Nitrierung (M. Busch u. W. Weber) **146**, 35.
m-Tredeciphenyl, Chlorierung (M. Busch u. W. Weber) **146**, 36.
Triacetylbenzol (K. Bernhauer u. Mitarb.) **145**, 302.
Triäthylbenzol (K. Bernhauer u. Mitarb.) **145**, 301.

Tribrombenzol, Hydrierung (M. Busch u. W. Weber) **146**, 43.
2,4,6-Trichlor-benzyl-amin (R. Graf) **146**, 103.
1,3,5-Tri-p-chlorphenyl-benzol (K. Bernhauer u. Mitarb.) **145**, 302.
1,3,5-Tri-(o-diphenyl)-benzol (K. Bernhauer u. Mitarb.) **145**, 303.
1,3,5-Tri-p-diphenyl-benzol (K. Bernhauer u. Mitarb.) **145**, 305.
Triketocyclopentan-hydrat (H. Biltz) **145**, 81.
1,3,9-Trimethyl-7-acetyl-harnsäure (H. Biltz) **145**, 99.
1,3,6-Trimethyl-allantoin (H. Biltz) **145**, 125.
1,3,9-Trimethyl-7-äthylharnsäure (H. Biltz) **145**, 82.
1,3,9-Trimethyl-harnsäure (H. Biltz) **145**, 113.
1,3,7-Trimethyl-harnsäure (H. Biltz) **145**, 81.
1,3,7-Trimethyl-harnsäureglykol-dimethyläther (H. Biltz) **145**, 84.
1,3,9-Trimethyl-isoxanthin (H. Biltz) **145**, 85.
1,7,9-Trimethyl-2-methoxyl-6,8-dioxy-purin (H. Biltz) **145**, 94.
1,3,9-Trimethyl-8-nitroso-isoxanthin (H. Biltz) **145**, 85.
4-Trimethylol-picolin (R. Graf) **146**, 97.
3,6,8-Trimethyl-8-phenyl-allantoincarbonsäure-methylamid (H. Biltz) **145**, 104.
1,3,5-Tri-(p-nitro-p-diphenyl)-benzol (K. Bernhauer u. Mitarb.) **145**, 306.
1,3,5-Tri-(m-nitrophenyl)-benzol (K. Bernhauer u. Mitarb.) **145**, 305.
1,3,5-Triphenylbenzol (K. Bernhauer u. Mitarb.) **145**, 301/303.
m-Tritolyl (M. Busch u. W. Weber) **146**, 37.
1,3,5-Tri-(p-tolyl-)benzol (K. Bernhauer u. Mitarb.) **145**, 302/304.
3,4,5-Trioxyzimtsäure (F. Vorsatz) **145**, 265.
Tschitschibabinsche Synthese (W. Huntenburg) **145**, 23.

Undeciphenyl (M. Busch u. W. Weber) **146**, 10, 32.

Verbanon (E. Deußen) **145**, 52.
Vinyl-acetylen (W. Huntenburg) **145**, 24.

Xanthine (H. Biltz) **145**, 83.

Formelregister

C_4-Gruppe

$C_4H_6Br_4$ Butadientetrabromid (W. Huntenburg) **145**, 28.

C_5-Gruppe

$C_5H_5N.JCl$ Pyridinjodchlorid **145**, 261.

— 5 III —

$C_5H_9O_2N_3$ α-Azido-isovaleriansäure (A. Darapsky) **146**, 227.
$C_5H_{11}O_2N$ α-Amino-n-valeriansäure (A. Darapsky) **146**, 255.

C_6-Gruppe

$C_6H_{10}O_3$ Homolävulinsäure (E. Friedmann) **146**, 161.

— 6 III —

$C_6H_8ON_4$ n-Propyl-cyanacet-azid (A. Darapsky) **146**, 254.
$C_6H_{11}ON_3$ n-Propyl-cyanacet-hydrazid (A. Darapsky) **146**, 253.
$C_6H_{11}O_2N$ α-Azido-isovaleriansäure-methylester (A. Darapsky) **146**, 246.
$C_6H_{11}O_2N_3$ α-Azido-isocapronsäure (A. Darapsky) **146**, 237.
$C_6H_{13}O_2N$ α-Amino-isocapronsäure (A. Darapsky) **146**, 261. — α-Amino-isovaleriansäure-methylester (A. Darapsky) **146**, 226.
$C_6H_{12}O_2N_3$ α-Azido-n-capronsäure (A. Darapsky) **146**, 232.
$C_6H_{13}O_3N_3$ Nitroso-α-hydrazino-isovaleriansäure-methylester (A. Darapsky) **146**, 225.
$C_6H_{14}O_2N_2$ α-Hydrazino-n-capronsäure (A. Darapsky) **146**, 228. — α-Hydrazino-isocapronsäure (A. Darapsky) **146**, 233.

C_7-Gruppe

$C_7H_3N_3$ 2,6-Di-cyan-pyridin (R. Graf) **146**, 99.

— 7 III —

$C_7H_{10}ON_4$ Isobutyl-cyanacet-azid (A. Darapsky) **146**, 260.
$C_7H_{11}O_5N$ Acetylhomoasparaginsäure (Pfeiffer u. Heinrich) **146**, 111.
$C_7H_{13}ON_3$ Isobutyl-cyanacet-hydrazid (A. Darapsky) **146**, 259.
$C_7H_{13}O_2N_3$ α-Azido-önanthsäure (A. Darapsky) **146**, 244.
$C_7H_{15}O_2N$ α-Amino-isoamyl-essigsäure (A. Darapsky) **146**, 266.
$C_7H_{15}O_3N_3$ Carbonamid-α-hydrazino-isovaleriansäure-methylester (A. Darapsky) **146**, 223. — Nitroso-α-hydrazino-isovaleriansäure-äthylester (A. Darapsky) **146**, 225.
$C_7H_{16}O_2N_2$ α-Hydrazino-önanthsäure (A. Darapsky) **146**, 239.

C_8-Gruppe

$C_8H_8O_4$ 2-Methylpyrogallolaldehyd (F. Mauthner) **145**, 316.

— 8 III —

$C_8H_6O_2N_2$ Phthal-hydrazid (A. Darapsky) **146**, 314.
$C_8H_6O_3N_2$ Indazolon-4-carbonsäure (K. Gleu u. K. Pfannstiel) **146**, 136.
$C_8H_7ON_3$ C-Amino-phthalazon (A. Darapsky) **146**, 314.
$C_8H_7O_2N_3$ 3-Aminophthalsäure-gelbhydrazid (K. Gleu u. K. Pfannstiel) **141**, 149.
$C_8H_7O_2N_3 \cdot HCl \cdot {}^1/_2H_2O$ 3-Aminophthalsäure-weißhydrazid-chlorhydrathydrat (K. Gleu u. K. Pfannstiel) **146**, 149.
$C_8H_{12}ON_4$ Isoamyl-cyanessigsäure-azid (A. Darapsky) **146**, 264.
$C_8H_{13}O_2N$ n-Propyl-cyanessigsäure-äthylester (A. Darapsky) **146**, 253.
$C_8H_{14}O_2N_2$ n-Propyl-cyanmethyl-carbaminsäureäthylester (A. Darapsky) **146**, 254.
$C_8H_{51}O_2N_3$ α-Azido-n-capronsäure-äthylester (A. Darapsky) **146**, 231.
$C_8H_{16}OS$ n-Thiobuttersäure-n-butylester (Müller u. Freytag) **145**, 320.
$C_8H_{17}O_2N$ α-Amino-isocapronsäure-äthylester (A. Darapsky) **146**, 236. — α-Amino-n-capronsäure-äthylester (A. Darapsky) **146**, 230.
$C_8H_{17}O_2N_3$ α-Azido-isocapronsäure-äthylester (A. Darapsky) **146**, 237.
$C_8H_{17}O_3N_3$ Nitroso-α-hydrazino-n-capronsäure-äthylester (A. Darapsky) **146**, 230. — Nitroso-α-hydrazino-isocapronsäure-äthylester **146**, 236. — Carbonamid-α-hydrazino-isovaleriansäure-äthylester (A. Darapsky) **146**, 224.

C_9-Gruppe

$C_9H_{14}O_5$ Oxycaryophyllensäure (E. Deußen) **145**, 35.

— 9 III —

$C_9H_5O_2N_5$ Phthalazon-carbonsäure-azid (A. Darapsky) **146**, 313.
$C_9H_6O_3N_2$ Phthalazon-carbonsäure (A. Darapsky) **146**, 310.
$C_9H_6N_2J_2$ 5,7-Dijod-8-aminochinolin (K. Gleu u. W. Jagemann) **145**, 263.
$C_9H_7O_3N$ Phthalimidin-carbonsäure (A. Darapsky) **146**, 315.
$C_9H_7O_4N$ N-Methyl-benzisoxazolon-4-carbonsäure (K. Gleu u. K. Pfannstiel) **146**, 135.
$C_9H_8O_4N_4$ Phthalazon-carbonsäure-hydrazid (A. Darapsky) **146**, 312.
$C_9H_8O_3N_2$ N-Amino-phthalimidin-carbonsäure (A. Darapsky) **146**, 316.
$C_9H_9O_2N_3$ Azido-p-tolyl-essigsäure (A. Darapsky) **146**, 280. — 3-[Methylamino]-phthalsäure-hydrazid (K. Gleu u. K. Pfannstiel) **146**, 149.
$C_9H_{10}O_2N$ α-Amino-n-nonylsäure (A. Darapsky) **146**, 248.
$C_9H_{11}O_2N$ Amino-p-tolyl-essigsäure (A. Darapsky) **146**, 278.
$C_9H_{12}O_2N_2$ Hydrazino-p-tolyl-essigsäure (A. Darapsky) **146**, 276.
$C_9H_{14}O_2N_4$ Phenyl-brenztraubensäure-hydrazon-diammoniumsalz (A. Darapsky) **146**, 272.
$C_9H_{15}O_2N$ Isobutyl-cyanessigsäure-äthylester (A. Darapsky) **146**, 257.
$C_9H_{16}O_2N_2$ Isobutyl-cyanmethyl-carbaminsäureäthylester (A. Darapsky) **146**, 261.
$C_9H_{17}O_2N_3$ α-Azido-önanthsäure-äthylester (A. Darapsky) **146**, 243. — α-Azido-n-nonylsäure (A. Darapsky) **146**, 249.
$C_9H_{19}O_2N$ α-Amino-önanthsäure-äthylester (A. Darapsky) **146**, 243.

$C_9H_{19}O_3N_3$ Carbonamid-α-hydrazino-n-capronsäure-äthylester (A. Darapsky) **146**, 230. — Nitroso-α-hydrazino-önanthsäure-äthylester (A. Darapsky) **146**, 243.

$C_9N_{30}O_2N_2$ α-Hydrazino-n-nonylsäure (A. Darapsky) **146**, 246.

— 9 IV —

$C_9H_5ONJ_2$ 5,7-Dijod-8-oxychinolin (K. Gleu u. W. Jagemann) **145**, 262. — 6,8-Dijod-5-oxychinolin (K. Gleu u. W. Jagemann) **145**, 263.

C_9H_6ONJ 5-Jod-8-oxychinolin (K. Gleu u. W. Jagemann) **145**, 262. — 8-Jod-5-oxychinolin (K. Gleu u. W. Jagemann) **145**, 263.

$C_9H_8N_2.JCl$ 5-Aminochinolinjodchlorid (K. Gleu u. W. Jagemann) **145**, 263.

— 9 V —

$C_9H_7ON.JCl$ 6-Oxychinolinjodchlorid (K. Gleu u. W. Jagemann) **145**, 263.

$C_9H_7N.HJCl_2$ Chinolinjodchloridchlorhydrat (K. Gleu u. W. Jagemann) **145**, 261. — Isochinolinjodchloridchlorhydrat (K. Gleu u. W. Jagemann) **145**, 261.

$C_9H_8N_2.HJCl_2$ 6-Aminochinolinjodchloridchlorhydrat (K. Gleu u. W. Jagemann) **145**, 263.

C_{10}-Gruppe

$C_{10}H_6O_6$ 3,4-Dioxycumarincarbonsäure [Daphnetin-carbonsäure-(3)] (F. Vorsatz) **145**, 269.

— 10 III —

$C_{10}H_7O_5N$ N-Acetyl-benzisoxazolon-4-carbonsäure (K. Gleu u. K. Pfannstiel) **146**, 135.

$C_{10}H_9O_4N$ N-Methyl-benzisoxazolon-4-carbonsäure-methylester (K. Gleu u. K. Pfannstiel) **146**, 135. — N-Äthyl-benzisoxazolon-4-carbonsäure (K. Gleu u. K. Pfannstiel) **146**, 135.

$C_{10}H_{11}O_2N_3$ 3-[Methylamino]-phthalsäure-methylhydrazid (K. Gleu u. K. Pfannstiel) **146**, 150. — α-Azido-β-phenyl-n-buttersäure (A. Darapsky) **146**, 291.

$C_{10}H_{11}O_2Br$ α-Brom-γ-phenyl-n-buttersäure (A. Darapsky) **146**, 284.

$C_{10}H_{12}O_2N_2$ Benzyl-brenztraubensäure-hydrazon (A. Darapsky) **146**, 281.

$C_{10}H_{13}O_2N$ α-Amino-β-phenyl-n-buttersäure (A. Darapsky) **146**, 290. — α-Amino-γ phenyl-n-buttersäure (A. Darapsky) **146**, 286. —

$C_{10}H_{14}O_2N_2$ α-Hydrazino-β-phenyl-n-buttersäure (A. Darapsky) **146**, 288. — α-Hydrazino-γ-phenyl-n-buttersäure (A. Darapsky) **146**, 289, 296.

$C_{10}H_{14}O_2N_4$ Benzal-brenztraubensäure-hydrazon-diammoniumsalz (A. Darapsky) **146**, 296.

$C_{10}H_{16}O_2N_4$ Benzyl-brenztraubensäure-hydrazon-diammoniumsalz (A. Darapsky) **146**, 281.

$C_{10}H_{17}O_2N$ Isoamyl-cyanessigsäure-äthylester (A. Darapsky) **146**, 262.

$C_{10}H_{18}O_2N_2$ Isoamyl-cyanmethyl-carbaminsäureäthylester (A. Darapsky) **146**, 265.

$C_{10}H_{21}O_3N_3$ Carbonamid-α-hydrazino-önanthsäure-äthylester (A. Darapsky) **146**, 242.

C_{11}-Gruppe

$C_{11}H_{18}O_5$ Propionbernsteinsäurediäthylester (E. Friedmann) **146**, 160.

— 11 III —

$C_{11}H_9O_5N$ N-Acetyl-benzisoxazolon-4-carbonsäure-methylester (K. Gleu u. K. Pfannstiel) **146**, 135.

$C_{11}H_{11}O_3N_3$ Phthalazon-carbaminsäure-äthylester (A. Darapsky) **146**, 313.

$C_{11}H_{13}O_2N_3$ Azido-p-tolyl-essigsäure-äthylester (A. Darapsky) **146**, 279.

$C_{11}H_{15}O_2N$ Amino-p-tolyl-essigsäure-äthylester (A. Darapsky) **146**, 278.

$C_{11}H_{15}O_3N_3$ Nitroso-α-hydrazino-β-phenyl-n-buttersäure-methylester (A. Darapsky) **146**, 290.

$C_{11}H_{16}O_2N_2$ α-Hydrazino-δ-phenyl-n-valeriansäure (A. Darapsky) **146**, 293.

C_{12}-Gruppe

$C_{12}H_{10}O_4$ 2-Methyl-indandion-2-essigsäure (Gh. N. Gheorghiu (**146**, 194.

$C_{12}H_{14}O_2$ α-Methyl-α'-anisalaceton (E. Friedmann) **145**, 326.

— 12 III —

$C_{12}H_{12}O_2N_2$ Hydrazino-α-naphthyl-essigsäure (A. Darapsky) **146**, 304.

$C_{12}H_{14}O_2N_4$ α-Naphthyl-glyoxylsäure-hydrazon-diammoniumsalz (A. Darapsky) **146**, 302.

$C_{12}H_{16}O_2N_4$ Cinnamal-brenztraubensäure-hydrazon-diammoniumsalz (A. Darapsky) **146**, 297.

$C_{12}H_{17}O_3N_3$ Nitroso-α-hydrazino-γ-phenyl-n-buttersäure-äthylester (A. Darapsky) **146**, 285.

$C_{12}H_{25}O_3N_3$ Carbonamid-α-hydrazino-n-nonylsäure-äthylester (A. Darapsky) **146**, 247.

— 12 V —

$C_{12}H_8N_2.HJCl_2$ o-Phenanthrolinjodchloridchlorhydrat (K. Gleu u. W. Jagemann) **145**, 262.

C_{13}-Gruppe

$C_{13}H_{12}O_3$ 2-Methyl-2-acetonyl-indandion (Gh. N. Gheorghiu) **146**, 195.

$C_{13}H_{12}O_4$ 2-Methyl-indandion-2-essigsäure-methylester (Gh. N. Gheorghiu) **146**, 194.

$C_{13}H_{12}O_5$ 4-Methoxy-cinnamoyl-brenztraubensäure (E. Friedmann) **145**, 350.

$C_{13}H_{14}O_3$ 1-[4-Methoxy-phenyl]-cyclohexandion (E. Friedmann) **146**, 66.

$C_{13}H_{14}O_6$ Phenylmethan-tricarbonsäure-trimethylester (F. Adickes) **145**, 241.

$C_{13}H_{18}O$ [4-Methoxy-phenyl]-cyclohexan (E. Friedmann) **146**, 67.

— 13 III —

$C_{13}H_{16}ON_2$ Isobutyl-cyanacet-anilid (A. Darapsky) **146**, 260.

— 13 V —

$C_{13}H_9N.HJCl_2$ Acridinjodchloridchlorhydrat (K. Gleu u. W. Jagemann) **145**, 261.

C_{14}-Gruppe

$C_{14}H_{14}O_4$ 2-Methyl-indandion-2-essigsäureäthylester (Gh. N. Gheorghiu) **146**, 195.

$C_{14}H_{20}O$ 1-Methyl-4-[4-methoxy-phenyl]-cyclohexan (E. Friedmann) **146**, 70.

$C_{14}H_{26}O_3$ 1-Methyl-4-[4-methoxy-phenyl]-cyclohexandion (E. Friedmann) **146**, 69.

— 14 III —

$C_{14}H_{11}O_2N_3$ 3-Aminophthalsäure-phenylhydrazid (K. Gleu u. K. Pfannstiel) **146**, 150.

$C_{14}H_{11}O_3N$ p-Nitro-p-acetyl-diphenyl (K. Bernhauer u. Mitarb.) **145**, 307.

$C_{14}H_{13}O_3N$ 2-[4-Methoxy-phenyl]-cyclohexandion(4,6)-nitril(1) (E. Friedmann) **146**, 72.

$C_{14}H_{18}ON_2$ Isoamyl-cyanacet-anilid (A. Darapsky) **146**, 264.

$C_{14}H_{21}O_3N_3$ Nitroso-α-hydrazino-ε-phenyl-n-capronsäure-äthylester (A. Darapsky) **146**, 299.

$C_{14}H_{22}O_2N_4$ Di-isobutyl-cyanacet-hydrazid (A. Darapsky) **146**, 258.

$C_{14}H_{26}O_2N_2$ 3,6-Diisoamyl-2,5-diketopiperazin (A. Darapsky) **146**, 267.

— 14 IV —

$C_{14}H_{10}O_2N_2Cu$ Salicylalazinkupfer (P. Pfeiffer u. H. Pfitzner) **145**, 255.

C_{15}-Gruppe

$C_{15}H_{28}$ Tetrahydrocaryophyllen (E. Deußen) **145**, 44.

— 15 II —

$C_{15}H_{11}N_3$ Terpyridyl (β,β-Dipyridylpyridin) (M. Busch u. W. Weber) **146**, 41.

$C_{15}H_{16}O_5$ [4-Methoxy-cinnamoyl]-brenztraubensäureäthylester (E. Friedmann) **145**, 348.

$C_{15}H_{18}O_9$ Kaffeesäure-β-d-glucosid (B. Helferich u. F. Vorsatz) **145**, 271.

$C_{15}H_{26}O$ Isocaryophyllenalkohol (E. Deußen) **145**, 49.

— 15 III —

$C_{15}H_{11}O_2N_3$ Phthalazon-carbonsäureanilid (A. Darapsky) **146**, 313.

$C_{15}H_{12}ON_2$ Benzal-N-amino-phthalimidin (A. Darapsky) **146**, 317.

$C_{15}H_{15}N_3O$ 2-[4-Methoxy-phenyl]-cylohexandion(4,6)-methyl(5)-nitril(1) (E. Friedmann) **146**, 75.

$C_{15}H_{16}O_2N_2$ Phenylhydrazino-p-tolyl-essigsäure (A. Darapsky) **146**, 279.

C_{16}-Gruppe

$C_{16}H_{10}O$ 1,2-Benzodiphenylenoxyd (W. Knapp) **146**, 118.

$C_{16}H_{20}O_9$ Ferulasäure-β-d-glucosid (B. Helferich u. F. Vorsatz) **145**, 271.

— 16 III —

$C_{16}H_{26}O_2N_4$ Di-isoamyl-cyanacethydrazid (A. Darapsky) **146**, 264.

C_{17}-Gruppe

$C_{17}H_{10}O_2$ 3,4-Benzoxanthon (W. Knapp) **146**, 117.

$C_{17}H_{12}O_3$ Naphthyläthersalicylsäure (W. Knapp) **146**, 117.

$C_{17}H_{14}O_2$ 2-Methyl-2-benzylindandion (Gh. N. Gheorghiu) **146**, 195.

$C_{17}H_{20}O_5$ 2-[4-Methoxy-phenyl]-cyclohexandion(4,6)-methyl(5)-carboxäthyl(1) (E. Friedmann) **146**, 68.

— 17 III —

$C_{17}H_6OCl_2$ Bz-1-Chlor-6-chlorbenzanthron (K. Lauer u. K. Irie) **145**, 286.

$C_{17}H_9OCl$ 6-Chlorbenzanthron (K. Lauer u. K. Irie) **145**, 286.

$C_{17}H_{17}O_4N$ α-(3,4-Methylendioxyphenyl)-β-benzoylaminopropanol (Bruckner u. Krámli) **145**, 296.

$C_{17}H_{18}O_2N$ 1-Phenyl-3-methyl-6,7-methylendioxy-isochinolin (Bruckner u. Krámli) **145**, 299.

C_{18}-Gruppe

$C_{18}H_{12}O_3$ 1-Phenyl-2-styryl-maleinsäureanhydrid (E. Friedmann u. W. E. v. Heyningen) **146**, 169.

$C_{18}H_{14}O_2$ 2-Phenyl-2-allylindandion (Gh. N. Gheorghiu) **146**, 196.

$C_{18}H_{14}O_3$ 2-Phenyl-2-acetonylindandion (Gh. N. Gheorghiu) **146**, 196.

$C_{18}H_{16}O$ Bis-[1-Methylbenzal]-aceton (Friedmann u. v. Heyningen) **145**, 337.

$C_{18}H_{20}O_7$ 2-[4-Methoxy-phenyl]-carbonsäure(1)-essigsäureäthylester(1) (E. Friedmann) **146**, 83.

$C_{18}H_{22}O_5$ 2-[4-Methoxy-phenyl]-cyclohexandion(4,6)-methyl(1)-essigsäureäthylester(1) (E. Friedmann) **146**, 87.

— 18 III —

$C_{18}H_9O_2Br$ 8-Brom-chrysen-1,2-chinon (K. Funke u. J. Ristic) **145**, 312.

$C_{18}H_{14}O_5N_2$ 3,4-Dioxyfuran-2,5-dicarbonsäure-dianilid (A. Darapsky u. M. Stauber) **146**, 216.

$C_{18}H_{15}O_2N$ 1-Benzyl-3-methyl-6,7-methylendioxy-isochinolin (Bruckner u. Krámli) **145**, 297.

$C_{18}H_{17}O_6N$ α-(3,4-Methylendioxyphenyl)-β-piperonoylaminopropanol (Bruckner u. Krámli) **145**, 297.

$C_{18}H_{19}O_4N$ α-(3,4-Methylendioxyphenyl)-β-phenylacetylamino-propanol (Bruckner u. Krámli) **145**, 295.

— 18 IV —

$C_{18}H_{22}O_2N_2Cu$ Salicylaldehyd-3,3′-dimethyl-4,4′-diphenylendiiminkupfer (P. Pfeiffer u. H. Pfitzner) **145**, 254.

C_{19}-Gruppe

$C_{19}H_{10}O_4$ Chrysen-2-carbonsäure-7,8-chinon (K. Funke u. J. Ristic) **145**, 311.

$C_{19}H_{12}O_2$ Chrysen-2-carbonsäure (K. Funke u. J. Ristic) **146**, 157.

$C_{19}H_{14}O_4$ 1-Phenyl-2-[4-methoxystyryl]-maleinsäureanhydrid (E. Friedmann u. W. E. v. Heyningen) **146**, 173.

$C_{19}H_{18}O$ Bis-[1-Methylbenzal]-aceton (Friedmann u. v. Heyningen) **145**, 339.

$C_{19}H_{22}O_7$ 2-[4-Methoxy-phenyl]-cyclohexandion(4,6)-methyl(5)-carbonsäure(1)-essigsäureäthylester(1) (E. Friedmann) **146**, 86.

— 19 III —

$C_{19}H_{15}O_4N$ 1-Homopiperonyl-3-methyl-6,7-methylendioxy-isochinolin (Bruckner u. Krámli) **145**, 298.

$C_{19}H_{19}O_6N$ α-(3,4-Methylendioxy-phenyl)-β-homopiperonoylamino-propanol (Bruckner u. Krámli) **145**, 295.

C_{20}-Gruppe

$C_{20}H_{16}$ 1-Phenyl-4(1)-naphthylbutadien (E. Friedmann u. W. E. v. Heyningen) **146**, 164.

— 20 II —

$C_{20}H_{18}O_4$ 2-Phenyl-indandoin-2-propionsäureäthylester (Gh. N. Gheorghiu) **146**, 197.

$C_{20}H_{20}O_4$ α,α-Diphenyl-äthylen-β,β-dicarbonsäure-diäthylester (F. Adickes) **145**, 238.

$C_{20}H_{24}O_7$ 2-[4-Methoxy-phenyl]-cyclohexandion(4,6)-carboxäthyl(1)-essigsäure-äthylester(1) (E. Friedmann) **146**, 81.

— 20 III —

$C_{20}H_{13}OBr$ Brom-2-acetylchrysen (K. Funke u. J. Ristic) **146**, 155.

$C_{20}H_{16}O_2S$ p-Toluyl-fluorenyl-9-sulfon (F. Adickes) **145**, 242.

$C_{20}H_{19}O_4N$ 1-Homoveratryl-3-methyl-6,7-methylendioxy-isochinolin (Bruckner u. Krámli) **145**, 299.

$C_{20}H_{23}O_6N$ α-(3,4-Methylendioxy-phenyl)-β-homoveratroylamino-propanol (Bruckner u. Krámli) **145**, 296.

$C_{20}H_{24}O_4N_2$ Hydrazo-γ-phenyl-n-buttersäure (A. Darapsky) **146**, 282.

— 20 IV —

$C_{20}H_{14}O_2N_2Cu$ Salicylaldehyd-o-phenylendiiminkupfer (P. Pfeiffer u. H. Pfitzner) **145**, 256. — Salicylaldehyd-m-phenylendiiminkupfer (P. Pfeiffer u. H. Pfitzner) **145**, 248. — Salicylaldehyd-p-phenylendiiminkupfer (P. Pfeiffer u. H. Pfitzner) **145**, 256.

$C_{20}H_{14}O_2N_2Ni$ Salicylaldehyd-m-phenylendiiminnickel (P. Pfeiffer u. H. Pfitzner) **145**, 249).

$C_{20}H_{14}O_3N_2Cu$ Salicylaldehyd-2-oxy-3,5-phenylendiiminkupfer (P. Peiffer u. H. Pfitzner) **145**, 250.

C_{21}-Gruppe

$C_{21}H_{20}$ m-Tritolyl (M. Busch u. W. Weber) **146**, 37.

— 21 II —

$C_{21}H_{26}O_7$ 2-[4-Methoxy-phenyl]-cyclohexandion(4,6)-methyl(5)-carboxäthyl(1)-essigsäureäthylester (E. Friedmann) **146**, 86.

— 21 IV —

$C_{21}H_{14}O_6N_2Ni.3H_2O$ Resorcylaldehyd-1-carboxyl-3,5-phenylendiiminnickel (P. Pfeiffer u. H. Pfitzner) **145**, 250.

$C_{21}H_{16}O_2N_2Cu$ Salicylaldehyd-2,4-toluylendiiminkupfer (P. Pfeiffer u. H. Pfitzner) **145**, 249.

$C_{21}H_{16}O_3N_2Cu$ Salicylaldehyd-1-methoxy-3,5-phenylendiiminkupfer (P. Pfeiffer u. H. Pfitzner) **145**, 251.

C_{22}-Gruppe

$C_{22}H_{20}$ Diäthylchrysen (K. Funke u. J. Ristic) **146**, 156.

— 22 II —

$C_{22}H_{18}O$ Acetyl-2-äthylchrysen (K. Funke u. J. Ristic) **146**, 156.

C_{24}-Gruppe

$C_{24}H_{15}Cl_3$ 1,3,5-Tri-(p-chlorphenyl)-benzol (K. Bernhauer u. Mitarb.) **145**, 305.

— 24 III —

$C_{24}H_{13}N_2Br$ 8-Brom-chrysen-1,2-phenazin (K. Funke u. J. Ristic) **145**, 312.

$C_{24}H_{15}N_3O_6$ 1,3,5-Tri-(m-nitrophenyl)-benzol (K. Bernhauer u. Mitarb.) **145**, 305.

$C_{24}H_{16}O_4N_2$ α-Naphthyl-glyoxylsäure-azin (A. Darapsky) **146**, 303.

$C_{24}H_{20}O_4N_2$ Hydrazo-α-naphthyl-essigsäure (A. Darapsky) **146**, 304.

— 24 IV —

$C_{24}H_{16}O_2N_2Cu$ Salicylaldehyd-2,7-naphthylendiiminkupfer (P. Pfeiffer u. H. Pfitzner) **145**, 252. — Salicylaldehyd-1,4-naphthylendiiminkupfer (P. Pfeiffer u. H. Pfitzner) **145**, 252.

C_{25}-Gruppe

$C_{25}H_{14}O_2N_2$ Chrysen-2-carbonsäure-7,8-phenazin (K. Funke u. J. Ristic) **145**, 311.

C_{26}-Gruppe

$C_{26}H_{34}$ Dicyclohexyl-diphenyl-äthan (M. Busch u. W. Weber) **146**, 53.

— 26 IV —

$C_{26}H_{18}O_2N_2Cu$ Salicylaldehyd-1,4′-diphenylendiiminkupfer (P. Pfeiffer u. H. Pfitzner) **145**, 254. — Salicylaldehyd-4,4′-diphenylendiiminkupfer (P. Pfeiffer u. H. Pfitzner) **145**, 253.

C_{27}-Gruppe

$C_{27}H_{24}$ 1,3,5-Tri-(p-tolyl)-benzol (K. Bernhauer u. Mitarb.) **145**, 304.

— 27 II —

$C_{27}H_{20}O$ Benzoyl-2-äthylchrysen (K. Funke u. J. Ristic) **146**, 157.

C_{28}-Gruppe

$C_{28}H_{20}O$ Desoxybenzoin (K. Bernhauer u. Mitarb.) **145**, 308.

— 28 IV —

$C_{28}H_{22}O_4N_2Cu$ Salicylaldehyd-3,3′-dimethoxy-4,4′-diphenylendiiminkupfer (P. Pfeiffer u. H. Pfitzner) **145**, 254.

C_{30}-Gruppe

$C_{30}H_{22}$ m-Quinquiphenyl (M. Busch u. W. Weber) **146**, 34.

C_{31}-Gruppe

$C_{31}H_{18}ON_2$ 2-Benzoylchrysen-7,8-phenazin (K. Funke u. J. Ristic) **145**, 311.

C_{42}-Gruppe

$C_{42}H_{30}$ 1,3,5-Tri-p-diphenyl-benzol (K. Bernhauer u. Mitarb.) 145, 306.

— 42 III —

$C_{42}H_{27}N_3O_6$ 1,3,5-Tri-(p-nitro-p-diphenyl)-benzol (K. Bernhauer u. Mitarb.) **145**, 307.

C_{54}-Gruppe

$C_{54}H_{38}$ m-Noniphenyl (M. Busch u. W. Weber) **146**, 31.

C_{60}-Gruppe

$C_{60}H_{42}$ m-Diphenyl (M. Busch u. W. Weber) **146**, 31.

C_{66}-Gruppe

$C_{66}H_{46}$ m-Undeciphenyl (M. Busch u. W. Weber) **146**, 32.

C_{72}-Gruppe

$C_{72}H_{50}$ m-Duodeciphenyl (M. Busch u. W. Weber) **146**, 32.

C_{78}-Gruppe

$C_{78}H_{54}$ m-Tredeciphenyl (M. Busch u. W. Weber) **146**, 32.

C_{84}-Gruppe

$C_{84}H_{58}$ m-Quatuordeciphenyl (M. Busch u. W. Weber) **146**, 32.

C_{90}-Gruppe

$C_{90}H_{62}$ m-Quindeciphenyl (M. Busch u. W. Weber) **146**, 33.

C_{96}-Gruppe

$C_{96}H_{66}$ Sedeciphenyl (M. Busch u. W. Weber) **146**, 33.

Verantwortlich: für die Redaktion: Prof. Dr. B. Rassow, Leipzig; für Anzeigen: Bernhard v. Ammon, Leipzig. — Anzeigenannahme: Leipzig C 1, Salomonstraße 18 B, Tel. 708 61. — Verlag: Johann Ambrosius Barth, Leipzig. — I. v. W. g.
Zur Zeit gilt Preisliste 4. — Druck: Metzger & Wittig, Leipzig. — Printed in Germany

NOV 17 1936

NEUE FOLGE · BAND 146 · HEFT 8—12

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN
FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, A. DARAPSKY
H. MEERWEIN, P. PFEIFFER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER
PROF. DR. B. RASSOW, LEIPZIG

LEIPZIG
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH
SALOMONSTRASSE 18B

Ausgegeben am 20. Oktober 1936